

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

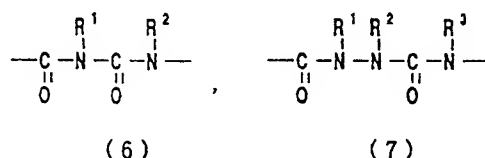
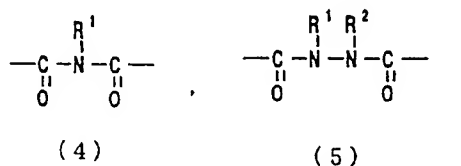
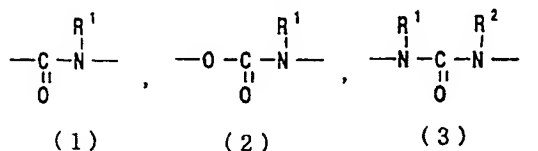


(51) 国際特許分類 G02F 1/1337	A1	(11) 国際公開番号 WO00/13058  (43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04575  (22) 国際出願日 1999年8月25日(25.08.99)  (30) 優先権データ 特願平10/240491 1998年8月26日(26.08.98) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo, (JP) 財団法人 相模中央化学研究所 (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER)[JP/JP] 〒229-0012 神奈川県相模原市西大沼4丁目4番1号 Kanagawa, (JP)  (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 見山幸広(MIYAMA, Yukihiro)[JP/JP] 仁平貴康(NIHIRA, Takayasu)[JP/JP] 遠藤秀幸(ENDO, Hideyuki)[JP/JP] 袋 裕善(FUKURO, Hiroyoshi)[JP/JP] 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内 Chiba, (JP)	長瀬 裕(NAGASE, Yu)[JP/JP] 〒228-0814 神奈川県相模原市南台5-2-8-101 Kanagawa, (JP) 秋山映一(AKIYAMA, Eiichi)[JP/JP] 〒242-0001 神奈川県大和市下鶴間2786-4-211 Kanagawa, (JP) 根本修克(NEMOTO, Nobukatsu)[JP/JP] 〒194-0014 東京都町田市高ヶ坂1801 Tokyo, (JP)  (74) 代理人 専 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.) 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地 お茶の水スクエアB館 専特許事務所内 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, NL)  添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: TREATING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT LAYER AND LIQUID CRYSTAL DEVICE USING THE SAME, AND METHOD FOR ALIGNMENT OF LIQUID CRYSTAL  (54)発明の名称 液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶素子並びに液晶の配向方法  <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} R^1 \\   \\ -C-N- \quad (1) \end{array} \quad \begin{array}{c} R^1 \\   \\ -O-C-N- \quad (2) \end{array} \quad \begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\   \quad   \\ -N-C-N- \quad (3) \end{array}</math>   <math display="block">\begin{array}{c} R^1 \\   \\ -C-N-C- \quad (4) \end{array} \quad \begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\   \quad   \\ -C-N-N-C- \quad (5) \end{array}</math>   <math display="block">\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\   \quad   \\ -C-N-C-N- \quad (6) \end{array} \quad \begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \quad R^3 \\   \quad   \quad   \\ -C-N-N-C-N- \quad (7) \end{array}</math> </div> (57) Abstract A treating agent for a liquid crystal alignment layer for use in the optical alignment, which comprises a polymeric compound having, in the main chain thereof, at least one of the bonds represented by general formulae (1) to (7); wherein R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> and R <sup>3</sup> independently represent a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, an allyl group or a propargyl group, both ends of the bond being directly bonded to two- or three-valent aromatic groups or one end of the bond being directly bonded to a two- or three-valent aromatic group and the other end being directly bonded to a two- or three-valent alicyclic hydrocarbon group, and having a number average molecular weight of 1,000 to 300,000; a liquid crystal device manufactured by using the same; and a method for the alignment of a liquid crystal using the treating agent for a liquid crystal alignment layer. The treating agent is used for carrying out the alignment of a liquid crystal by using the irradiation of a light to an alignment layer without subjecting the layer to rubbing treatment. The use of the treating agent results in performing a uniform alignment of a liquid crystal with efficiency, the alignment being highly stable and resistant to light.		

(57)要約

(目的) 液晶配向膜への光照射により液晶配向膜のラビングを必要とせずに液晶を配向させる方法に於いて、均一な液晶配向を効率的に発現し、更に発現した配向が高い安定性及び耐光性を有するものである液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶素子、並びに該液晶配向処理剤を用いる液晶の配向方法を提供する。

(発明の構成) 高分子主鎖中に下記一般式(1)～(7)



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパルギル基を表す。)

で表されるいずれかの結合を有し、上記結合の両端に2価または3価の芳香族基が直接結合するか、または上記結合の片端に2価または3価の芳香族基が直接結合しかつもう一方の片端に2価または3価の脂環式炭化水素基が直接結合する数平均分子量が1000～300000の高分子化合物からなる、液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶素子、並びに該液晶配向処理剤を用いる液晶の配向方法に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	CN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶素子並びに液晶の配向方法

## 技術分野

本発明は液晶の配向処理剤及びそれを用いた液晶素子に関するものであり、更に詳しくはラビング処理を必要とすることなく、高分子薄膜表面に光を照射することにより液晶分子を配向させる方法に於いて用いられる新規な液晶配向処理剤、液晶素子及び液晶の配向方法に関するものであり、特定の単位構造を有する高分子を含有する液晶配向処理剤を用いることにより、上記方法の従来技術に対して、高感度化を実現し、且つ液晶配向の高い熱的安定性、高い耐光性を達成することを特徴とする。

## 背景技術

液晶表示素子は、液晶の電気光学的変化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量であり、消費電力が小さい等の特性が注目され、近年、各種ディスプレイ用の表示装置として目覚ましい発展を遂げている。中でも正の誘電率異方性を有するネマティック液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、且つ、液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を張り合わせた、ツイステッドネマティック型（TN型）の電界効果型液晶表示素子はその代表的なものである。

このようなTN型の液晶表示素子に於いては、液晶分子の長軸方向を基板表面に均一且つ平行に配向させること、更に液晶分子を基板に対して一定の傾斜配向角（以下、プレチルト角という）をもって配向させることが重要である。このように液晶分子を配向させる方法としては、従来より2つの方法が知られている。

第一の方法は、酸化珪素等の無機物を基板に対して斜めから蒸着することにより基板上に無機膜を形成し、蒸着方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法では、一定のプレチルト角を有する安定した配向は得られるものの工業的に効率的ではない。

第二の方法は、基板表面に有機被膜を設け、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法である。有機被膜は、通常、液晶配向処理剤を基板表面に塗布することにより形成される。この方法は、比較的容易に安定した配向が得られるため、工業的には専らこの方法が採用されている。有機被膜（液晶配向膜または配向膜という。）としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリアミド、ポリイミド等の高分子化合物からなる膜が挙げられるが、機械的強度、化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイミド膜が最も一般的に使用されている。このような液晶配向膜に使用されているポリイミドの代表的な例としては、特開昭61-47932号公報に開示されるものがある。

ポリイミド膜をラビングする液晶配向処理方法は、簡便で生産性に優れた工業的に有用な方法である。しかし、液晶表示素子の高性能化、高精細化への要求は益々高まり、それに対応した新しい表示方式が開発されるに伴って、ラビング法の様々な問題が指摘されるようになった。例えば、TN型液晶表示のツイスト角を高くしたSTN（スーパーツイステッドネマティック）方式、強誘電性液晶、反強誘電性液晶を用いたFLC（フェロエレクトリック）、AFLC（アンチフェロエレクトリック）方式、個々の電極にスイッチング素子を形成したAM（アクティブマトリクス）方式等がそれである。STN方式ではコントラストが高いためラビングによって生じた配向膜表面の傷が表示欠陥となってしまう、FLC、AFLC方式では単純なラビング処理だけではスメクチック液晶の均一配向と高速応答を両立させることが難しく、AM方式ではラビングによる機械的な力や静電気がスイッチング素子を破壊したり、ラビングによる発塵が表示欠陥を誘発したり、または液晶の汚染を引き起こし表示品位の低下を招くこともある等、ラビング法の様々な問題が明らかになってきている。特にAM方式は液晶をTFT（薄膜トランジスタ）等の半導体素子で駆動する方式であり、元来極めてクリーンさ（清浄性）が要求される半導体技術に於いて、ラビングのようなプロセスは厳密には最適とは言えない。

これらの問題を解決する目的で、ラビングなしで液晶を配向させるいわゆる「ラビングレス」配向法が検討され、様々な方法が提案されている。例えば、配



向膜表面にフォトクロミック分子を導入し、光によって配向膜表面の分子を配向させる方法（特開平4-2844号公報）、LB膜（ラングミュアブロッジェット膜）を用いて配向膜を構成する分子膜配向させる方法（小林等、ジャパニーズジャーナル オブ アプライド フィジックス、27巻、475ページ（1998年））（S.Kobayashi et.al., Jpn. J. Appl. Phys., 27, 475 (1998)）、あらかじめ配向処理された基板上に配向膜を圧着して配向を移し取る方法（特開平6-43458号公報）等が検討されているが、工業的な生産性を考慮した場合に、ラビング法の代替となりうるものとは言えない。

これに対して、配向膜表面の周期的な凹凸を人為的に形成し、この凹凸に沿って液晶分子を配向させる様々な方法も提案されている。その最も単純な方法は、予め周期的な凹凸を有するレプリカを作製し、その上に熱可逆的な膜を加熱圧着し、膜上に凹凸を移し取る方法である。（特開平4-172320号公報、特開平4-296820号公報、特開平4-311926号公報等。）この方法では確かに表面に周期的な凹凸を有する膜を効率的に作製することは可能であるが、ラビング法で用いられているポリイミド膜ほどの実用上の信頼性を得ることは出来なかった。これに対して、信頼性の高いポリイミド膜に高エネルギーの光、例えば電子線（特開平4-97130号公報）、 $\alpha$ 線（特開平2-19836号公報）、X線（特開平2-2515号公報）、エキシマレーザー（特開平5-53513号公報）等を照射し、膜表面に周期的な凹凸を形成する方法が提案されている。しかし、これらの高エネルギーの光源を用いることは、大型の基板全面に均一に配向処理を連続的に行うという工業的な生産性を考慮した場合、効率的な配向処理方法とは言い難いものであった。

一方、信頼性の高いポリイミド膜表面に周期的な凹凸を形成する効率的な方法として、フォトリソグラフィ法がある。即ち、近年開発された光硬化性ポリイミドを用いてフォトリソグラフィ法により周期的な凹凸を形成しようとする試みである。この方法によって、確かにポリイミド膜表面に凹凸を形成することはできるものの、元来光硬化性のポリイミドは絶縁膜として開発されたものであるため、液晶を配向させるための特性は不十分なものとなり、更にバッファ層をコーティングする等の必要性を生じ（特開平4-245224号公報）、結果的

にプロセスが複雑となり、工業的な生産性を考慮するとラビング法の代替となり得るだけの効率的な配向処理方法とはなり得なかった。

最近見いだされた新たな配向処理方法として、偏光した紫外線等を高分子膜表面に照射し、ラビング処理することなく液晶分子を配向させる方法が提案されている。その例として以下の報告がある。

ギボンズ等、ネーチャー、351巻、49ページ(1991年)(W.M.Gibbons et.al., Nature, 351, 49(1991))、川西等、モレキュラー クリスタル アンド リキッド クリスタル、218巻、153ページ(1992年)(Y.Kawanishi et.al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 218, 153(1992))、シャト等、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジックス、31巻、2155ページ(1992年)(M.Shadt et.al., Jpn. J. Appl. Phys., 31, 2155(1992))、飯村等、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジックス、32巻、L93ページ(1993年)(Y.Iimura et.al., Jpn. J. Appl. Phys., 32, L93(1993))。

これらの方法は、従来のラビング処理を必要とせず、偏光した光照射により一定方向に液晶を配向させることが特徴である。この方法によれば、ラビング法による膜表面の傷や静電気等の問題がなく、また工業的な生産性を考慮した際の製造プロセスとしてより簡便であることが利点である。即ち、ここに提案されている偏光した光照射を利用する液晶配向処理方法は、未だ基礎的な研究段階ではあるが、今後ラビング処理を用いない新たな液晶配向処理方法として注目される方法と目される。

これまでの報告においては、液晶配向膜材料として、偏光した光に対する光化学的感度を得る必要性から、高分子の側鎖に光反応性基を導入した高分子化合物を用いることが提案されている。その代表的な例としてポリビニルシンナメートが挙げられており、この場合光照射による側鎖部分での二量化により高分子膜中に異方性を発現し液晶を配向させるものと考えられている。また、その他として高分子材料中に低分子の二色性アゾ系色素を分散し、この膜表面に対して偏光した光を照射することで一定の方向に液晶分子を配向させることが述べられている。また更には、特定のポリイミド膜に偏光した紫外線等を照射することによっ

て液晶分子が配向することが報告されている。この場合光照射により、一定方向のポリイミド主鎖が分解することにより液晶の配向を発現しているものと考えられる。

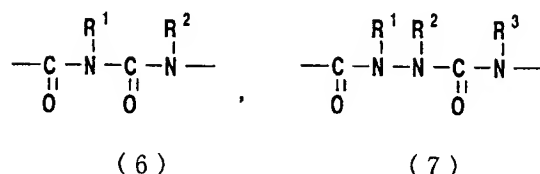
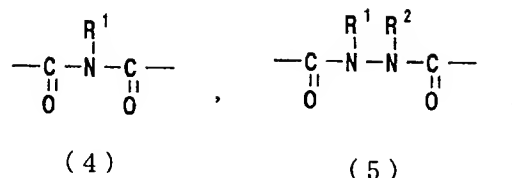
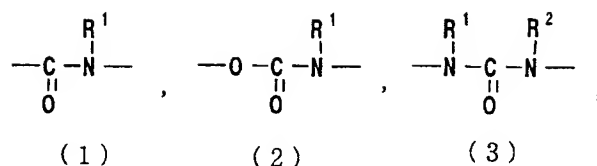
ポリビニルシンナメート等に代表される高分子側鎖に光反応性基を導入した高分子材料系では、配向の熱的安定性が十分ではなく実用の面では未だ十分な信頼性が得られていない。また低分子の二色性色素を高分子中に分散した場合には、液晶を配向させる色素自体が低分子であり、実用的な観点から考えて、その分散系は熱的または光に対する安定性の面に課題が残されている。更に、特定のポリイミドに偏光した紫外線を照射する方法に於いては、ポリイミド自体としては耐熱性等の信頼性は高いものの、その配向機構が光による分解に起因していると考えられることから、今後実用面に於いて必ずしも十分な信頼性が得られない可能性がある。更に、十分な液晶配向を得るための光照射エネルギーが高くなってしまい、生産性が低下するといった問題を有している。

これらの点で、従来の光照射による液晶配向に対して提案されている材料は配向力及びその安定性、更に感度という面で必ずしも十分ではなく、光照射によるラビングレス配向を実用化する上で大きな課題となっているのが実状である。

#### 発明の開示

本発明の目的は、液晶配向膜への光照射により液晶配向膜のラビングを必要とせずに液晶を配向させる液晶配向処理剤であって、特定の単位構造を有する高分子材料系で、均一且つ安定な液晶配向を効率的に発現し、更に発現した配向が高い熱的安定性及び耐光性を有するものである液晶配向処理剤を提供することにある。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意努力検討した結果本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、液晶配向処理剤を用いて基板上に形成された高分子薄膜に光または電子線を基板面に対して照射し、次いで該基板上にラビング処理なしに液晶を配向させる方法において用いられるところの液晶配向処理剤であって、高分子主鎖中に下記一般式（１）～（７）



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパルギル基を表す。)

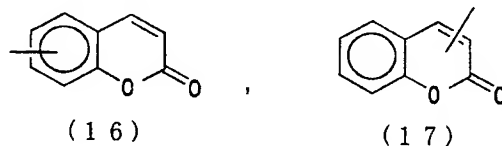
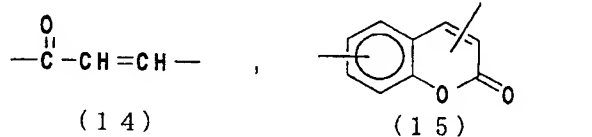
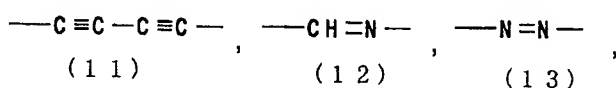
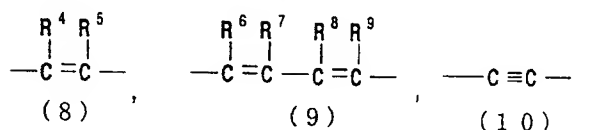
で表されるいずれかの結合を有し、上記結合の両端に2価または3価の芳香族基が直接結合するか、または上記結合の片端に2価または3価の芳香族基が直接結合しかつもう一方の片端に2価または3価の脂環式炭化水素基が直接結合する数平均分子量が1000～300000の高分子化合物からなる、液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶素子、並びに該液晶配向処理剤を用いる液晶の配向方法に関する。

上述したように、偏光照射を用いた液晶配向を実際に応用する場合には、液晶を単に初期的配向させるだけでなく、信頼性且つ生産性の観点から、より効率的に且つ安定な配向を発現させることが必要とされる。また、実際の工業的な応用を考えた場合、熱的にまたは光にも高い安定性をもった高分子構造を選択することが望まれ、且つより幅広い構造選択幅をもつ高分子材料系を使用した液晶処理剤を見いだすことが望まれる。

本発明に於ける液晶配向処理剤とは、液晶の配向、プレチルト角等の制御を行うために、ガラスまたはプラスチック等の電極基板に塗布して該基板上に高分子薄膜を形成するものを意味する。即ち、本発明の液晶配向処理剤は、透明電極のついたガラスまたはプラスチックフィルム等の電極基板上に、本発明の液晶配向

処理剤を塗布、焼成することにより高分子薄膜を形成し、次いで膜面に光または電子線を照射することによりラビング処理を必要としない液晶配向膜を作製するために使用するものである。本発明の液晶配向処理剤は、通常、溶液の形で使用される。

本発明の液晶配向処理剤で形成される高分子薄膜としては、該高分子薄膜を形成する高分子化合物が主鎖中に上記一般式（１）～（７）で表されるいずれかの結合を有し、且つ上記結合の両端に２価または３価の芳香族基が直接結合するか、または上記結合の片端に２価または３価の芳香族基が直接結合し、もう一方の片端に２価または３価の脂環式炭化水素基が直接結合した構造が導入されていることが、光または電子線照射時の効率的且つ均一安定な液晶配向の発現等、本発明の効果を奏する上で重要である。また、この構造を含有する高分子の単位構造が２０から１００モル％含まれることが、効率的に液晶を配向させる観点から好ましい。上記の芳香族基及び脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。更に、高分子の持つガラス転移点が２００℃以上であることが配向の熱的安定性を得る上で好ましい。基板上に形成された高分子薄膜が光照射によって化学的に変化し、その反応生成物が２００℃以上のガラス転移点を有するものであってもよい。なお、光または電子線の照射により二量化反応または異性化反応が誘起される下記一般式（８）～（１７）



（ $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、

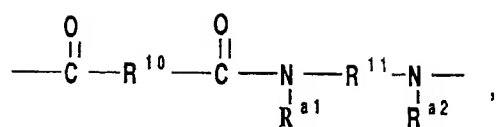
アルキル基、置換アルキル基、置換アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基またはシアノ基を表す。)

で表される置換基を含有する必要はない。

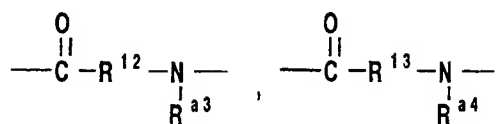
前記一般式(1)～(7)中 $R^1 \sim R^3$ で表される置換基のうちアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*s*-プロピル及び*t*-ブチル等の低級アルキル基に加え、通常用いられる炭素数24程度までの長鎖アルキル基が好適な例として挙げられる。また、置換アルキル基としては、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペルフルオロエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、ペルフルオロプロピル、ヘキサフルオロ-*i*-プロピル、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル及びペルフルオロブチル等の低級含フッ素アルキル基、通常用いられる炭素数24程度までの長鎖含フッ素アルキル基、ベンジル基、及びベンゼン環上にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が置換したベンジル基等が好適な例として挙げられる。

本発明に於ける高分子化合物としては、上記一般式(1)～(7)で表されるいずれかの結合を有し、上記結合の両端に2価または3価の芳香族基が直接結合するか、または上記結合の片端に2価または3価の芳香族基が直接結合しかつもう一方の片端に2価または3価の脂環式炭化水素基が直接結合する構造を含有していれば特に限定されないが、上記の観点から、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、または上記一般式(1)～(7)で表されるいずれかの結合を含有するポリイミド前駆体またはそのポリイミド前駆体を化学的または熱的にイミド化して得られるポリイミド等が好ましい。

例えば、高分子化合物として下記一般式(18)または、一般式(19a)および(19b)

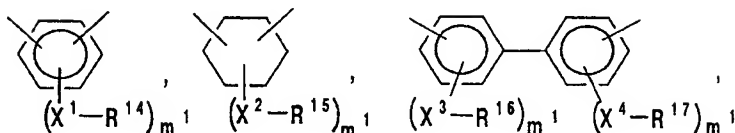


(18)



(19a)

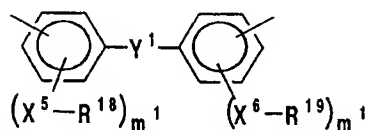
(19b)

(R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は一般式(20)～(23)

(20)

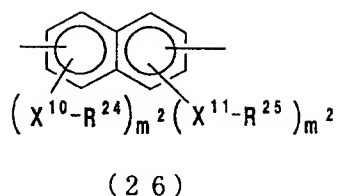
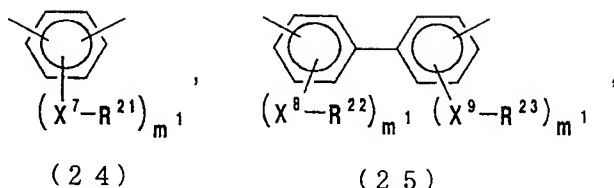
(21)

(22)



(23)

(X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>はそれぞれ独立に単結合、O、CO<sub>2</sub>、OCO、CH<sub>2</sub>O、NHCOまたはCONHを表し、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>及びR<sup>19</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>の含フッ素アルキル基、アリル基、プロパルギル基、フェニル基または置換フェニル基を表し、Y<sup>1</sup>はO、S、CO、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、NH、NHCO、Y<sup>2</sup>—Ar<sup>1</sup>—Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>—(CH<sub>2</sub>)<sub>n<sup>1</sup></sub>—Y<sup>5</sup>またはY<sup>6</sup>—Ar<sup>2</sup>—R<sup>20</sup>—Ar<sup>3</sup>—Y<sup>7</sup>を表し、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>及びY<sup>7</sup>はそれぞれ独立にO、S、CO、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、NHまたはNHCOを表し、n<sup>1</sup>は1～10の整数を表し、R<sup>20</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖状または分岐状の低級アルキレン基、フルオロアルキレン基もしくはアルキレンジオキシ基を表し、更に、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>はそれぞれ独立に下記一般式(24)、(25)または(26)



( $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 及び $X^{11}$ はそれぞれ独立に単結合、 $O$ 、 $CO_2$ 、 $OCO$ 、 $CH_2O$ 、 $NHCO$ または $CONH$ を表し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{24}$ の含フッ素アルキル基、アリル基、プロパルギル基、フェニル基または置換フェニル基を表し、 $m^1$ は1～4の整数を表し、 $m^2$ は1～3の整数を表す。ただし、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ が水素原子またはハロゲン原子を表す場合には、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 及び $X^{11}$ は単結合を表す。)

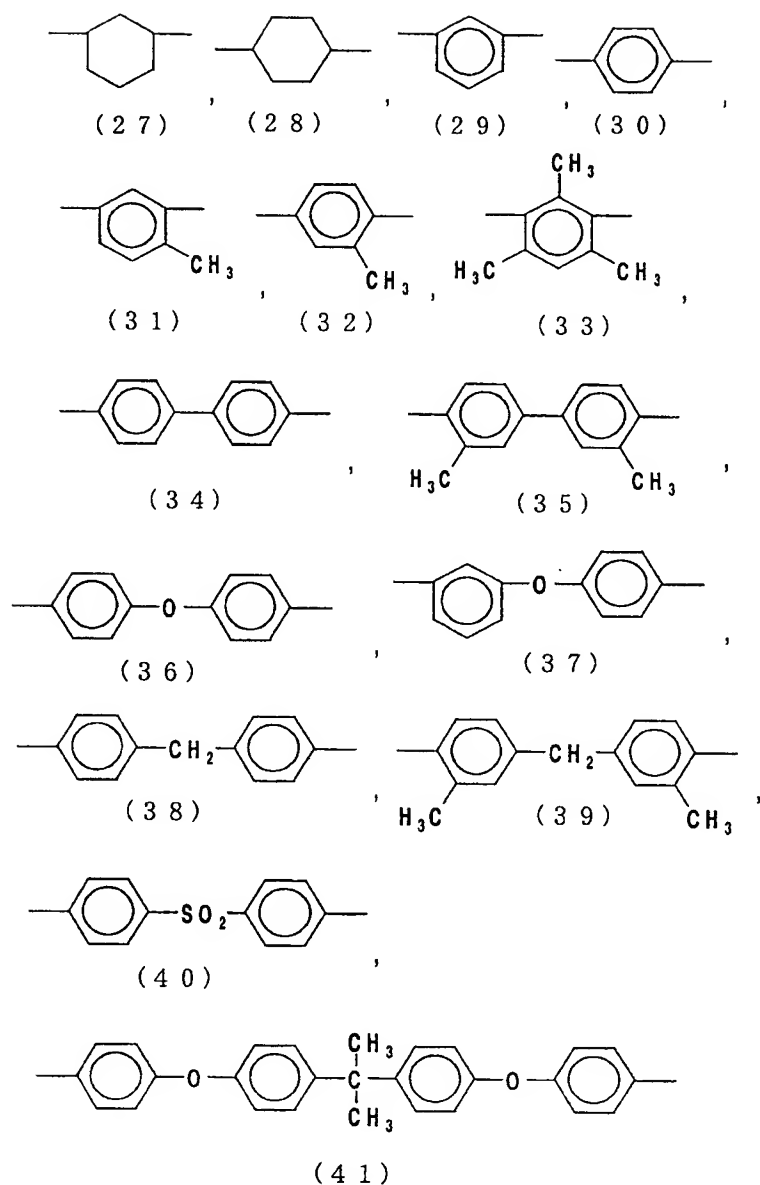
で表される基を示す。)

で表される2個の有機基を示し、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{a3}$ 及び $R^{a4}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパルギル基を表す。)

で表される繰り返し単位よりなるポリアミドを挙げることができる。

更に、実用性及び汎用性を考慮すれば、上記一般式(18)に於ける $R^{10}$ 及び $R^{11}$ 、または一般式(19a)及び(19b)に於ける $R^{12}$ 及び $R^{13}$ がそれぞれ独立に下記式(27)～(41)





で表される基から選ばれるものであることが好ましい。

上記一般式 (20) ~ (26) 中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、及び  $R^{25}$  で表される  $C_1 \sim C_{24}$  のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル及び *t*-ブチル等の低級アルキル基に加え、通常用いられる長鎖アルキル基、及びシクロヘキシル基、ビスシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基を含むアルキル基が挙げられる。 $C_1 \sim C_{24}$  の含フッ素アルキル基としては、トリフルオロメチル、

2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペルフルオロエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、ペルフルオロプロピル、ヘキサフルオロ-*i*-プロピル、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル及びペルフルオロブチル等の低級含フッ素アルキル基に加え、通常用いられる長鎖含フッ素アルキル基が挙げられる。

また、置換フェニル基における置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、含フッ素アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、含フッ素アルコキシカルボニル基等が挙げられる。

上記一般式中、 $R^{*1}$ 、 $R^{*2}$ 、 $R^{*3}$ 及び $R^{*4}$ で表される基は前記一般式(1)中の $R^1$ で表される基と同様である。 $R^{*1}$ 、 $R^{*2}$ 、 $R^{*3}$ 及び $R^{*4}$ で表される基が水素原子以外の基を含む上記ポリアミドは、以下に示す方法で得られる。

$R^{*1}$ 、 $R^{*2}$ 、 $R^{*3}$ 及び $R^{*4}$ で表される基が水素原子であるポリアミドのアミド基のN位に既知の高分子反応(モーレイ等、ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス、45巻、1983ページ(1992年)(T.H.Mourey et al., J. Appl. Polym. Sci., 45, 1983 (1992))、高柳等、ジャーナル オブ ポリマー サイエンス、ポリマー ケミストリー エディション、19巻、1133ページ(1981年)(M.Takayanagi et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19, 1133 (1981))等参照)を利用して所望の置換基を所望の割合で導入することにより得られる。

また、以下に例示するジアミンモノマー化合物のN位にあらかじめ所望の置換基を導入し、得られた化合物をモノマーとして用いて重合反応を行うことにより製造することも可能である。

上記一般式(18)中の $R^{10}$ に対応するジカルボン酸成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2-メチル-イソフタル酸、4-メチル-イソフタル酸、5-メチル-イソフタル酸、5-アリルオキシイソフタル酸、5-アリルオキシカルボニルイソフタル酸、5-プロパルギルオキシイソフタル酸、5-アセチルオキシイソフタル酸、5-ベンゾイルアミノイソフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、メチルテレフタル酸、テトラフルオロテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-アントラセンジカルボン酸、1, 6-アントラセンジ

カルボン酸、4, 4'-ジカルボキシビフェニル、3, 4'-ジカルボキシビフェニル、2, 3'-ジカルボキシビフェニル、2, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、2, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、2, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジメチル-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジメトキシ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、2, 2'-ジメトキシ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノン、3, 4'-ジカルボキシベンゾフェノン、3, 3'-ジカルボキシベンゾフェノン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジメチル-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2'-ジメトキシ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジメトキシ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシベンズアニリド、3, 4'-ジカルボキシベンズアニリド、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-カルボキシベンズアミド)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシベンズアミド)ベンゼン、ビス(4-カルボキシフェノキシフェニル)メタン、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ビス(4-カルボキシフェニル)

ル) ペンタン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェニル)ブタン、1, 3-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、ジ(4-カルボキシフェニル)ペンタン-1, 5-ジオエート、ジ(4-カルボキシフェニル)ヘキサン-1, 6-ジオエート、ジ(4-カルボキシフェニル)ヘプタン-1, 7-ジオエート等の芳香族または芳香族含有ジカルボン酸及びこれらの酸ハロゲン化物並びにアルキルエステル化物、更には1, 3-ジカルボキシシクロヘキサン、1, 4-ジカルボキシシクロヘキサン、1, 2-ジカルボキシシクロブタン、1, 3-ジカルボキシシクロブタン、ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)メタン、ビス(4-カルボキシ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)エーテル、ビス(4-カルボキシ-3-メチルシクロヘキシル)エーテル等の脂環式ジカルボン酸及びこれらの酸ハロゲン化物並びにアルキルエステル化物が挙げられ、またこれらの2種類以上の混合物を使用することもできる。

更に、光反応の感度の観点および原料の入手し易さ等から、1, 3-ジカルボキシシクロヘキサン、1, 4-ジカルボキシシクロヘキサン、イソフタル酸、テレフタル酸、4-メチルイソフタル酸、メチルテレフタル酸、4, 4'-ジカルボキシビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン等のジカルボン酸およびその誘導体を使用することが好ましい。

上記一般式(18)中のR<sup>11</sup>に対応するジアミン成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2-メチル-m-フェニレンジアミン、4-メチル-m-フェニレンジアミン、5-メチル-m-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリメチル-m-フェニレンジアミン、5-アリルオキシ-m-フェニレンジアミン、5-アリルオキシメチル-m-フェニレンジアミン、メチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、1, 6-ナフタレンジアミン、2, 6-アントラセンジアミン、1, 6-アントラセンジアミン、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-

ジアミノビフェニル、2, 3'-ジアミノビフェニル、2, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジメチル-3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジメトキシ-3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジメチル-3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジメトキシ-3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノベンズアミド)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノベンズアミド)ベンゼン、4, 4'-(4-アミノフェノキシフェニル)メタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ビス(4-アミノフェニル)

ル) ペンタン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ジ(4-アミノフェニル)ペンタン-1, 5-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ヘキサ-1, 6-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ヘプタン-1, 7-ジオエート等の芳香族または芳香族含有ジアミン化合物が挙げられる。また、プレチルト角を高める目的で、4, 4'-ジアミノ-3-ドデシルジフェニルエーテル、1-ドデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン等に代表される長鎖アルキル基を有するジアミンを使用することもできる。これらの2種類以上の混合物を使用することもできる。

更に、光反応の感度の観点および原料の入手し易さ等から、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、メチル-p-フェニレンジアミン、4-メチル-m-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリメチル-m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等のジアミン化合物を使用することが好ましい。

上記一般式(19a)および(19b)中の $R^{12}$ 及び $R^{13}$ に対応するアミノカルボン酸成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、4-メチル-m-アミノ安息香酸、3-メチル-p-アミノ安息香酸、2-アミノ-6-カルボキシナフタレン、1-アミノ-5-カルボキシナフタレン、1-アミノ-6-カルボキシアントラセン、2-アミノ-7-カルボキシアントラセン、4-(4-アミノフェニル)安息香酸、3-(4-アミノフェニル)安息香酸、4-(3-アミノフェニル)安息香酸、4-(4-アミノフェノキシ)安息香酸、3-(4-アミノフェノキシ)安息香酸、4-(3-アミノフェノキシ)安息香酸、4-アミノ-4'-カルボキシベンゾフェノン、3-アミノ-4'-カルボキシベンゾフェノン、4-アミノ-3'-カルボキシベンゾフェノン、4-(4-アミノ-3-メチルフェニル)オートルイル酸、4-(4-アミノ-2-メチルフェニル)オートルイル酸、4-アミノフェニル-4-カルボキシフェニルメタン、3-アミノフェニル-4-カルボキ

シフェニルメタン、4-アミノフェニル-3-カルボキシフェニルメタン、4-アミノ-4'-カルボキシジフェニルメタン、4-アミノフェニル-4-カルボキシフェニルスルホン、3-アミノフェニル-4-カルボキシフェニルスルホン、4-アミノフェニル-3-カルボキシフェニルスルホン、2, 2-(4-アミノフェニル-4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-(3-アミノフェニル-4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-(4-アミノフェニル-3-カルボキシフェニル)プロパン、4-アミノフェニル-4-カルボキシベンズアニリド、3-アミノ-4'-カルボキシベンズアニリド、4-アミノ-3'-カルボキシベンズアニリド、4-[3-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]安息香酸、4-[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]安息香酸、1-(4-アミノベンズアミド)-3-(4-カルボキシベンズアミド)ベンゼン、1-(4-アミノベンズアミド)-4-(4-カルボキシベンズアミド)ベンゼン、4-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]安息香酸、4-[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}フェノキシ]安息香酸、4-[4-[2-{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}イソプロピリデン]フェノキシ]安息香酸、4-[4-[2-{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロイソプロピリデン]フェノキシ]安息香酸、4-[4-(4-アミノフェノキシ)プトキシ]安息香酸、4-[5-(4-アミノフェノキシ)ペンチロキシ]安息香酸、4-[6-(4-アミノフェノキシ)ヘキシロキシ]安息香酸、4-[5-(4-アミノフェノキシ)-1, 5-ジオキソベンチル]安息香酸、4-[6-(4-アミノフェノキシ)-1, 6-ジオキソヘキシル]安息香酸、4-[7-(4-アミノフェノキシ)-1, 7-ジオキソヘプチル]安息香酸等の芳香族または芳香族含有アミノカルボン酸、更には3-アミノシクロヘキサンカルボン酸、4-アミノシクロヘキサンカルボン酸、1-アミノシクロブタンカルボン酸、2-アミノシクロブタンカルボン酸、4-(4-アミノシクロヘキシルメチル)シクロヘキサンカルボン酸、4-(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシルメチル)-3-メチルシクロヘキサンカルボン酸、4-(4-アミノシクロヘキシロキシ)シクロヘキサンカルボン酸、4-(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシロキシ)-3-メチルシクロヘキサンカルボン酸等の脂環式アミノ

カルボン酸が挙げらる。また、これらの2種類以上の混合物を使用することもできる。

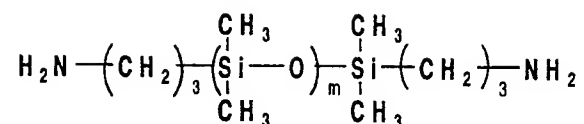
更に、光反応の感度の観点および原料の入手し易さ等から、p-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、メチル-p-アミノ安息香酸、4-メチル-m-アミノ安息香酸、4-(4-アミノフェノキシ)安息香酸、3,3'-ジメチル-4-(4'-アミノフェニル)安息香酸、4-(4-アミノフェニル)安息香酸、(4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル)メタン、3,3'-ジメチル-4-(4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニル)メタン、4-アミノフェニル-4-カルボキシフェニルスルホン等のアミノカルボン酸化合物を使用することが好ましい。

アミド基の両端に2価または3価の芳香族基が直接結合するか、または上記結合の片端に2価または3価の芳香族基が直接結合しかつもう一方の片端に2価または3価の脂環式炭化水素基が直接結合する構造を含有する繰り返し単位は液晶の配向安定性の観点から全ポリマー成分の20～100モル%含むことが好ましく、50～100モル%が更に好適である。

また、本発明に係る高分子化合物としてのポリアミドは、アミド基の両端に2価または3価の芳香族基が直接結合するか、または上記結合の片端に2価または3価の芳香族基が直接結合しかつもう一方の片端に2価または3価の脂環式炭化水素基が直接結合する構造を含有していればよく、芳香族基または脂環式炭化水素基を有しないジカルボン酸、ジアミン、アミノカルボン酸でも上記の成分と組み合わせることにより併用することもできる。敢えてその具体例をあげるならば、ジカルボン酸成分として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、マゼライン酸、セバチン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸等のジカルボン酸及びこれらの酸ハロゲン化物、酸無水物並びにアルキルエステル化物等が挙げられ、またこれらの2種以上の混合物を使用することもできる。更に、ジアミン成分としては、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカ



ン等の脂肪族ジアミン、更には、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミンまたは、



(式中、*m*は1～10の整数を表す。)

等のジアミノシロキサンが挙げられる。これらのジアミン成分の1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

また、アミノカルボン酸成分としては、3-アミノプロピオン酸、4-アミノ酪酸、5-アミノペンタン酸、6-アミノヘキサン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸成分が挙げられ、これらのアミノカルボン酸成分の2種類以上を混合して使用することもできる。

このようなポリアミドの合成法は特に限定されるものではない。一般にはジカルボン酸またはその誘導体とジアミンを等モル量仕込み、有機溶剤中で重縮合反応を行うか、または1種類のアミノカルボン酸の重縮合反応または2種類以上のアミノカルボン酸の共重合反応を行うことによって得ることができる。

これらの重縮合反応は縮合剤の存在下好適に進行するが、ここで用いられる縮合剤としては、モノマーとしてジカルボン酸またはアミノカルボン酸を用いる場合には、亜リン酸トリフェニル、テトラクロロシラン、ジメチルクロロシラン等を、モノマーとしてジカルボン酸ハロゲン化物を用いる場合には、トリメチルアミン、ピリジン、*N,N*-ジメチルアニリン等を例示することができる。

また、この反応は有機溶媒中で行うことが好ましく、使用される溶媒の具体例としては、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-メチルカプラクタム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、及びブチラクトン、クレゾール等を挙げることができる。

この縮合反応に於ける反応温度は、通常-100℃から200℃程度の温度範

囲が好ましい。

一方、モノマーとして上記のジカルボン酸無水物またはアルキルエステル化合物を用いる場合には、一般に上記の縮合剤及び溶媒を用いずに、ジアミン化合物を混合し、真空中、加熱溶解することにより好適に重縮合反応が進行する。

以上述べたような製造方法により得られるポリアミドの数平均分子量は1000～300000であることが重要であり、より好ましくは3000～300000であることがポリマーの特性を生かす上で好ましい。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー、浸透圧法、光分散法、粘度法等の公知の方法により測定される。

また、ポリアミド塗膜を形成する際には通常は上記重合溶液をそのまま基板に塗布し、基板上で加熱してポリアミド塗膜を形成することができる。また、生成したポリアミド溶液を大過剰の水、メタノールのごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後に溶媒に再溶解して用いてもよい。上記ポリアミド溶液の希釈溶液及び／または沈殿回収したポリアミドの再溶解溶媒は、ポリアミドを溶解するものであれば特に限定されない。

それらの溶媒の具体例としては、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチラクトン等を挙げることができる。これらは単独でまたは混合して使用してよい。更に、単独では均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

この溶液を基板上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基板上にポリアミド被膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すれば十分であり、通常は80～200℃が好ましい。

上記のようにして得られた本発明の液晶配向処理剤溶液を、スピンコート、転写印刷法等の方法を用いて基板上に塗布し、これを上記の条件で加熱焼成して高分子薄膜を形成する。この際の高分子薄膜の厚みとしては、特に限定されるもの

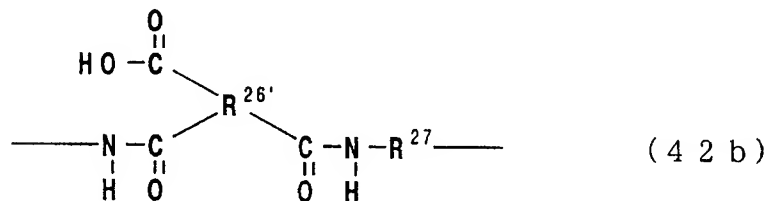
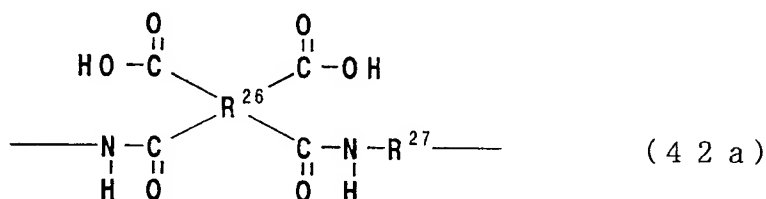
ではないが、通常の液晶配向膜として使用される上で10～3000nmが適当である。

次いで、該高分子薄膜表面に光または電子線が照射される。使用する光の波長としては特に限定されないが、一般には100nm～400nmの範囲であることが好ましく、更に好ましくは、使用する高分子の種類によってフィルター等を介して適宜波長を選択することが好ましい。また、光の照射時間は、一般には数秒から数時間の範囲であるが、使用する高分子により適宜選択することが可能である。

更に、光を照射する方法は特に限定されないが、偏光を用いることが均一な液晶配向を得る上で好ましい。この場合、偏光した紫外線を照射する方法は特に限定されない。偏光面を回転させて照射してもよく、また偏光紫外線の入射角を変えて2回以上照射してもよい。また、実質的に偏光が得られればよく、無偏光の紫外線を基板の法線から一定角度傾けて照射してもよい。

このようにして偏光した紫外線を照射した2枚の基板を作成した後、膜面を互いに対向させ液晶を挟持することにより液晶分子を配向させることができ、且つその配向は熱的にも安定である。

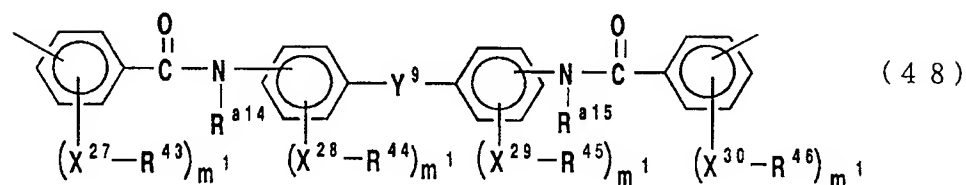
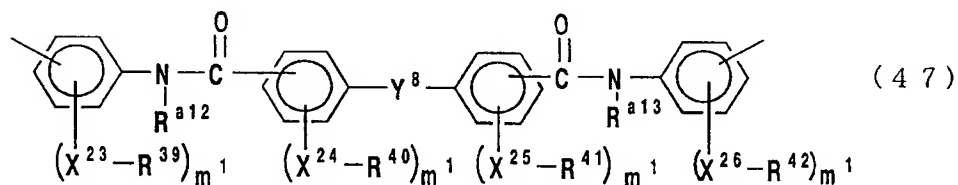
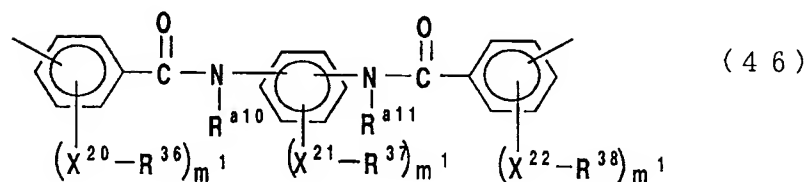
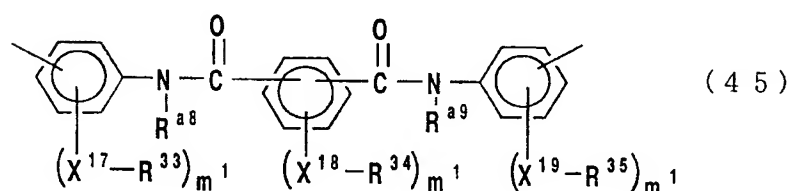
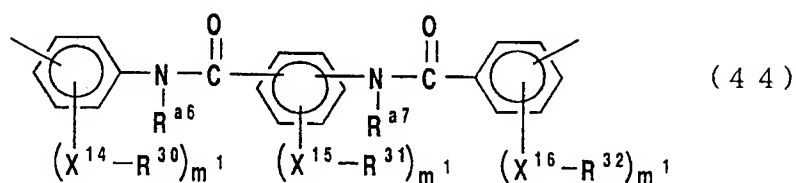
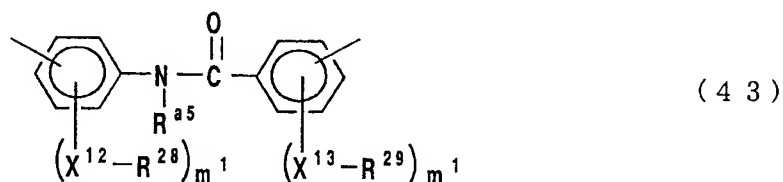
本発明に係る高分子化合物として、更に下記一般式(42a)及び(42b)



(R<sup>26</sup>は4価の有機基を表し、R<sup>26'</sup>は3価の有機基を表し、R<sup>27</sup>は2価または3価の芳香族基または脂環式炭化水素基と結合したアミド基を含有する2価の有機基を表す。)

で示されるポリイミド前駆体及びそれを化学的または熱的にイミド化して得られるポリイミドを他の好適な例として挙げることができる。

また、上記一般式(42a)及び(42b)中の $R^{27}$ が下記一般式(43)～(48)



( $X^{12} \sim X^{30}$ はそれぞれ独立に単結合、O、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{OCO}$ または $\text{CH}_2\text{O}$ を表し、 $R^{28} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ のアルキル基、

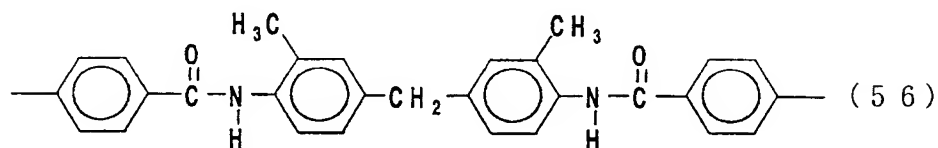
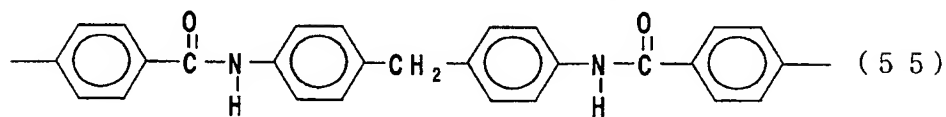
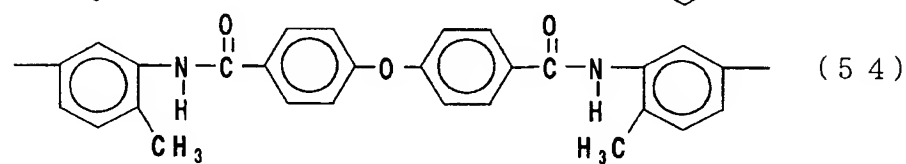
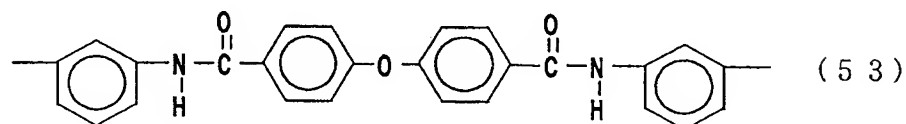
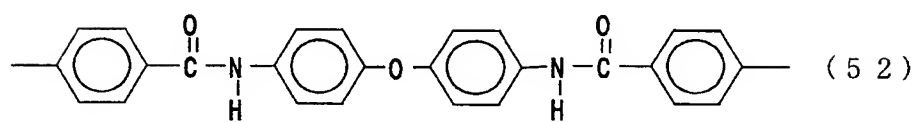
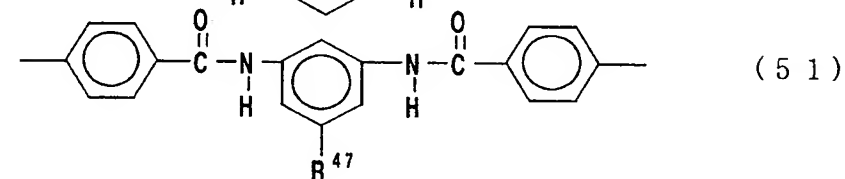
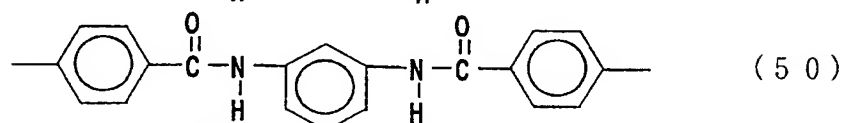
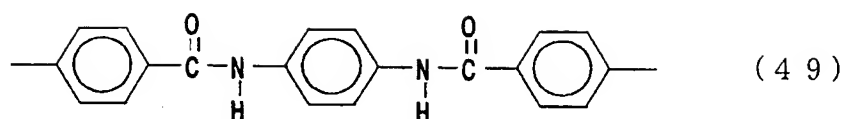
$C_1 \sim C_{24}$ の含フッ素アルキル基、アリル基、プロパルギル基、フェニル基または置換フェニル基を表し、 $R^{*5} \sim R^{*15}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパルギル基を表し、 $Y^8$ 及び $Y^9$ はO、S、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、NH、 $NHCO$ または $CONH$ を表し、 $m^1$ は1～4の整数を表す。ただし、 $R^{28} \sim R^{46}$ が水素原子またはハロゲン原子である場合には、 $X^{12} \sim X^{30}$ は単結合である。)

で表される基から選ばれるものであることがより好ましい。

上記一般式中の $R^{28} \sim R^{46}$ の $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル及び*t*-ブチル等の低級アルキル基に加え、通常用いられる長鎖アルキル基及びシクロヘキシル基、ピシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基を含むアルキル基が挙げられる。 $C_1 \sim C_{24}$ の含フッ素アルキル基としては、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペルフルオロエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、ペルフルオロプロピル、ヘキサフルオロ-*i*-プロピル、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル及びペルフルオロブチル等の低級含フッ素アルキル基に加え、通常用いられる長鎖含フッ素アルキル基が挙げられる。また、置換フェニル基における置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、含フッ素アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、含フッ素アルコキシカルボニル基等が挙げられる。

上記一般式中、 $R^{*5} \sim R^{*15}$ で表される基は前記一般式(1)中の $R^1$ で表される基と同様である。 $R^{*5} \sim R^{*15}$ で表される基が水素原子以外の基を含む上記ポリイミド前駆体及びポリイミドは、以下に例示するジアミンモノマー化合物のアミド基のN位にあらかじめ所望の置換基を導入し、得られた化合物をモノマーとして用いて重合反応を行うことにより製造することができる。

また、 $R^{27}$ の更に好ましい例として、下記式(49)～(56)



(式(51)中の $R^{47}$ はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{24}$ のアルコキシ基または $C_1 \sim C_{24}$ のアルコキシカルボニル基を表す。)

で表される基が挙げられる。

上記式(51)中の $R^{47}$ の $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル及び*t*-ブチル等の低級アルキル基に加え、通常用いられる長鎖アルキル基、及びシクロヘキシル基、ビスシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基を含むアルキル基が挙げられる。 $C_1$

～C<sub>24</sub>のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、i-プロポキシ、ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ及びt-ブトキシ等に加え、長鎖アルコキシ基及びシクロヘキシル基、ビスシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基を含むアルコキシ基が挙げられる。C<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、i-プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、i-ブトキシカルボニル、s-ブトキシカルボニル及びt-ブトキシカルボニルに加え、長鎖アルコキシカルボニル基、及びシクロヘキシル基、ビスシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基を含むアルコキシカルボニル基が挙げられる。

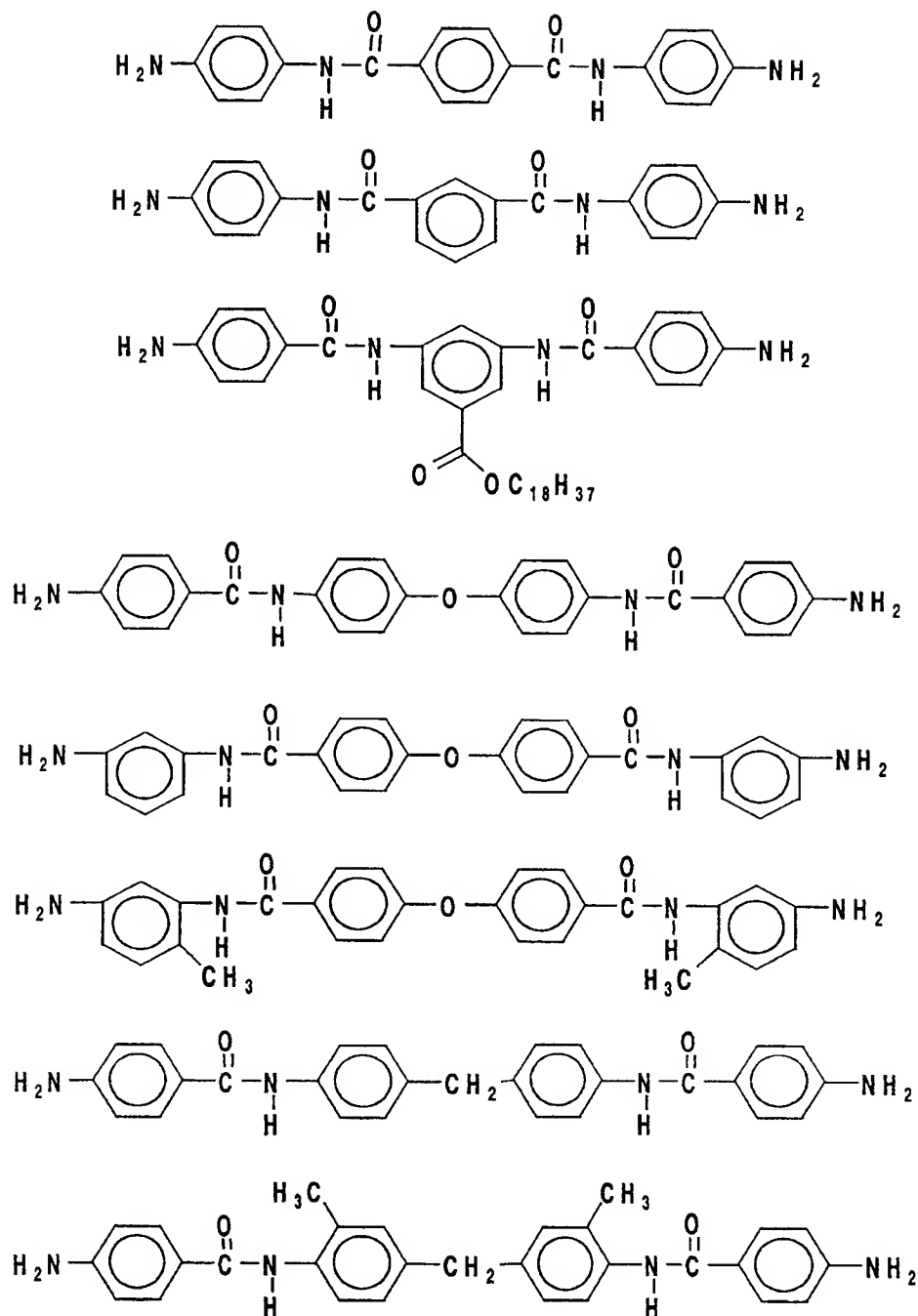
上記一般式(42a)中のR<sup>26</sup>に対応するテトラカルボン酸成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、1-(3, 4-ジカルボキシシクロヘキシル)コハク酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸及びこれらの2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物等が挙

げられる。また、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体の1種または2種以上を混合して使用することもできる。

上記一般式(42b)中の $R^{26}$ に対応するトリカルボン酸成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、1, 2, 3-シクロブタントリカルボン酸、1, 2, 3-シクロペンタントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロペンタントリカルボン酸、2, 3, 4-テトラヒドロフラントリカルボン酸、2, 3, 5-テトラヒドロフラントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1-(3-カルボキシシクロヘキシル)コハク酸、1-(4-カルボキシシクロヘキシル)コハク酸、トリメリット酸、2, 3, 6-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 6-ナフタレントリカルボン酸、1, 4, 8-ナフタレントリカルボン酸、2, 3, 6-アントラセントリカルボン酸、1, 2, 5-アントラセントリカルボン酸、4-(3, 4-ジカルボキシフェニル)安息香酸、3-(3, 4-ジカルボキシフェニル)安息香酸、4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)安息香酸、3-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)安息香酸、3, 4, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸、4-カルボキシフェニル-3', 4'-ジカルボキシフェニルスルホン、4-カルボキシフェニル-3', 4'-ジカルボキシフェニルメタン、及びこれらの無水物並びにこれらのジカルボン酸酸ハロゲン化物、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸等の脂肪族トリカルボン酸及びこれらの酸無水物並びにこれらのジカルボン酸酸ハロゲン化物等が挙げられる。また、これらのトリカルボン酸及びその誘導体の1種または2種以上を混合して使用することもできる。

上記一般式(42a)及び(42b)中の $R^{27}$ のジアミン成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、1, 3-ジ[4-アミノベンズアミド]ベンゼン、1, 4-ジ[4-アミノベンズアミド]ベンゼン、及び下記式で表されるジアミン成分等が挙げられる。

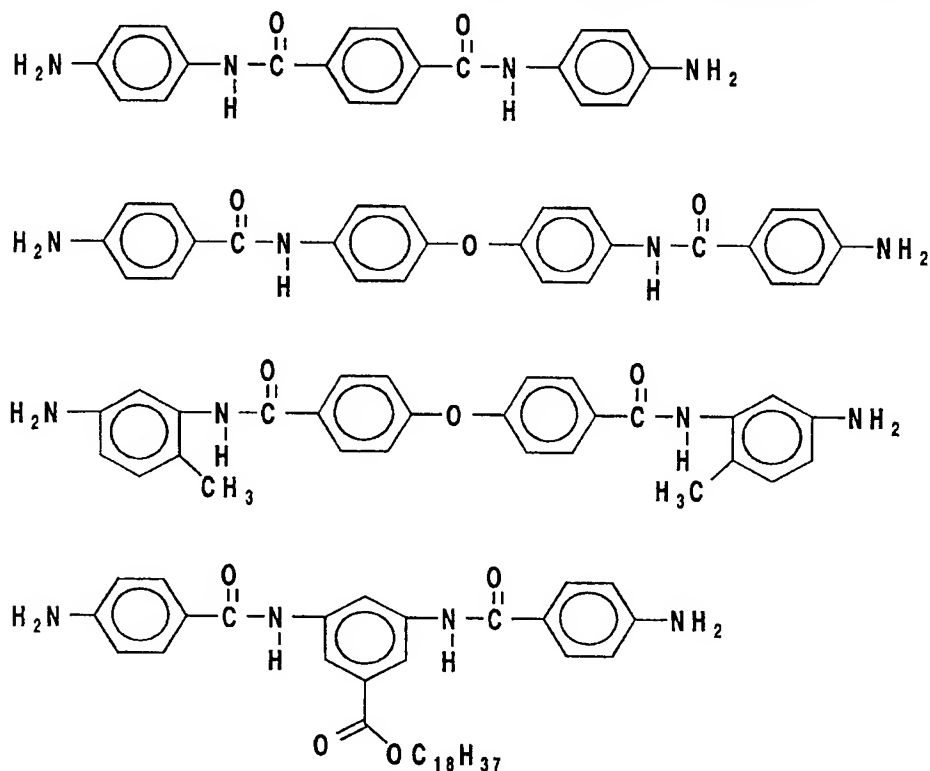




また、これらのジアミン成分の2種類以上を混合して使用することもできる。  
更に液晶配向の安定性の観点から、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、1, 3-ジ[4-アミノベンズアミド]ベンゼン、及び下記式で示されるジアミン成

分を含有することが好ましい。

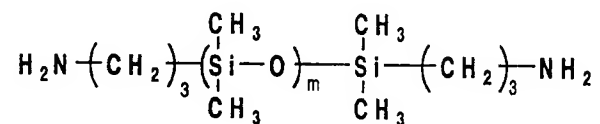
以上のアミド基の両端に2価または3価の芳香族基が直接結合するか、または



片端に2価または3価の芳香族基が直接結合しかつもう一方の片端に2価または3価の脂環式炭化水素基が直接結合する構造を含有する繰り返し単位は、液晶の配向安定性の観点から全ポリマー成分の20～100モル%含むことが好ましく、50～100モル%が更に好適である。

更に、本発明の効果を発現しうる範囲であれば、一般的にポリイミド合成に使用されるジアミン成分を使用することもできる。その具体例を挙げるならば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,6-ジアミノナフタレン、1,

4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン及びビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン及び1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン等の脂肪族ジアミン、更には、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンまたは、



(式中、mは1～10の整数を表す。)

等のジアミノシロキサンが挙げられる。

また、プレチルト角を高める目的で、4, 4'-ジアミノ-3-ドデシルジフェニルエーテル、1-ドデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン等に代表される長鎖アルキル基を有するジアミンを使用することができる。これらのジアミン成分の1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

このようなポリイミドの製造方法は特に限定されるものではない。一般にはテトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンを反応・重合させポリイミド前駆体とした後、これを閉環イミド化するが、この際用いるテトラカルボン酸及びその誘導体としてはテトラカルボン酸二無水物を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸二無水物のモル数とジアミンの総モル数との比は0.8から1.2であることが好ましい。通常、重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

重合度が小さすぎると配向膜として使用する際にポリイミド膜の強度が不十分で、液晶の配向が不安定になる。また、重合度が大きすぎるとポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って、本反応に係るポリイミド前駆体の数平均分子量は1000～300000であることが重要であり、より好ましくは3000～300000であることがポリマーの特性を生かす上で好ましい。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー、浸透圧法、光分散法、粘度法等の公知の方法により測定される。

テトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応・重合させる方法は、特に限定されるものではなく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒中で1級ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させてポリイミド前駆体を合成した後、脱水閉環イミド化する方法がとられる。

テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンの反応重合温度は-20～150℃の任意の温度を採用することができるが、特に-5～100℃の範囲が好ましい。更に、このポリイミド前駆体を100～400℃で加熱脱水するか、または通常用いられているトリエチルアミン／無水酢酸等のイミド化触媒を用いて化学的イミド化を行うことにより、イミド化することができる。

また、ポリイミド塗膜を形成する際には通常はポリイミド前駆体溶液をそのまま基板に塗布し、基板上で加熱イミド化してポリイミド塗膜を形成することができる。この際に用いられるポリイミド前駆体溶液は、上記重合溶液をそのまま用いてもよく、また、生成したポリイミド前駆体溶液を大過剰の水、メタノールのごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後に溶媒に再溶解して用いてもよい。上記ポリイミド前駆体溶液の希釈溶液及び／または沈殿回収したポリイミド前駆体の再溶解溶媒は、ポリイミド前駆体を溶解するものであれば特に限定されない。

それらの溶媒の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは単独でまたは混合して使用してよい。更に、単独では均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、

ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

また、基板上で加熱イミド化させる温度は100～400℃の任意の温度を採用することができるが、特に150～350℃の範囲が好ましい。

一方、ポリイミドが溶媒に溶解する場合には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られたポリイミド前駆体溶液を溶液中でイミド化し、ポリイミド溶液とすることができる。

このようにして得られたポリイミド溶液はそのまま使用することもでき、また、メタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿させ、単離した後、適当な溶媒に再溶解させて使用することもできる。

再溶解させる溶媒は、得られたポリイミドを溶解するものであれば特に限定されないが、その例としては、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチラクトン等を挙げることができる。

その他、単独ではポリイミドを溶解させない溶媒であっても溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えてもかまわない。均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

この溶液を基板上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基板上にポリイミド被膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すれば十分であり、通常は80～200℃が好ましい。

上記のようにして得られた本発明の液晶配向処理剤溶液を、スピコート、転写印刷法等の方法を用いて基板上に塗布し、これを上記の条件で加熱焼成して高分子薄膜を形成する。この際の高分子薄膜の厚みとしては、特に限定されるものではないが、通常の液晶配向膜として使用される上で10～3000nmが適当である。

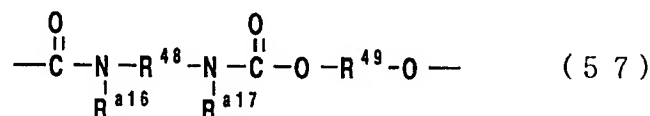
次いで、該高分子薄膜表面に、光または電子線が照射される。使用する光の波

長としては特に限定されないが、一般には100nm～400nmの範囲であることが好ましく、更に好ましくは、使用する高分子の種類によってフィルター等を介して適宜波長を選択することが好ましい。また、光の照射時間は、一般には数秒から数時間の範囲であるが、使用する高分子により適宜選択することが可能である。

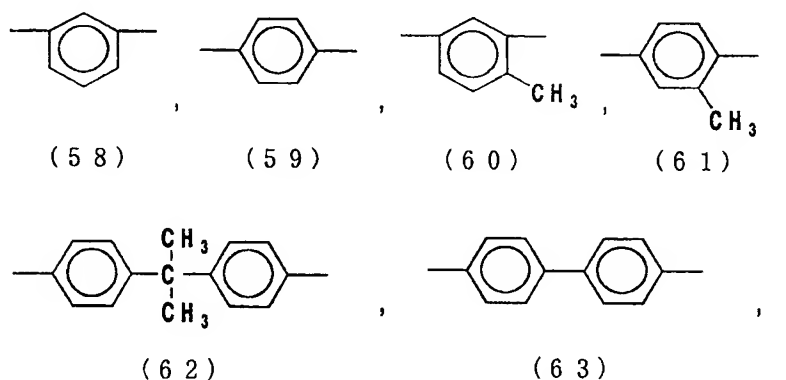
更に、光を照射する方法は特に限定されないが、偏光を用いることが均一な液晶配向を得る上で好ましい。更に、偏光した紫外線を照射する方法は特に限定されない。偏光面を回転させて照射してもよく、また偏光紫外線の入射角を変えて2回以上照射してもよい。また、実質的に偏光が得られればよく、無偏光の紫外線を基板の法線から一定角度傾けて照射してもよい。

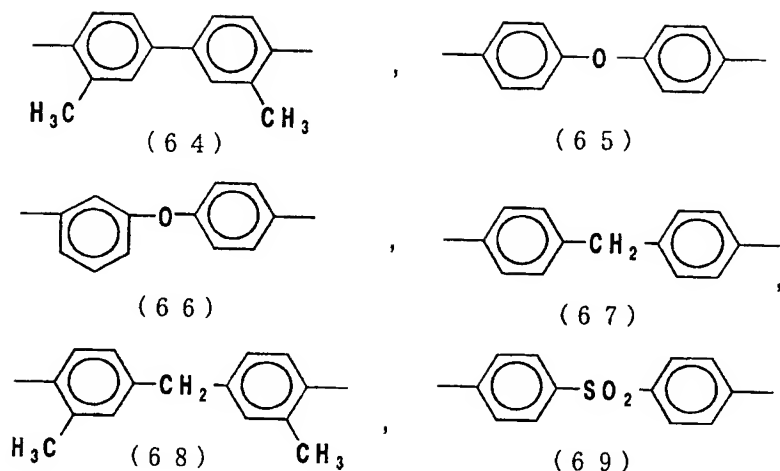
このようにして偏光した紫外線を照射した2枚の基板を作成した後、膜面を互いに対向させ液晶を挟持することにより液晶分子を配向させることができ、且つその配向は熱的にも安定である。

本発明に係る高分子化合物として、更に下記一般式(57)



(R<sup>48</sup>及びR<sup>49</sup>はそれぞれ独立に下記式(58)～(63))





で表される基から選ばれ、 $\text{R}^{a16}$ 及び $\text{R}^{a17}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパギル基を表す。)

で表される繰り返し単位を含むポリウレタンを他の好適な例として挙げることができる。

上記一般式中、 $\text{R}^{a16}$ 及び $\text{R}^{a17}$ で表される基は前記一般式(2)中の $\text{R}^1$ で表される基と同様である。 $\text{R}^{a16}$ 及び $\text{R}^{a17}$ で表される基が水素原子以外の基を含む上記ポリウレタンは、以下に示す方法で得られる $\text{R}^{a16}$ 及び $\text{R}^{a17}$ で表される基が水素原子であるポリウレタンのウレタン基のN位に既知の高分子反応(モーレイ等、ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス、45巻、1983ページ(1992年)(T.H.Mourey et.al., J. Appl. Polym. Sci., 45, 1983 (1992))、高柳等、ジャーナル オブ ポリマー サイエンス、ポリマー ケミストリー エディション、19巻、1133ページ(1981年)(M.Takayanagi et.al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19, 1133 (1981))等参照)を利用して所望の置換基を所望の割合で導入することにより得られる。

上記一般式(57)中の $\text{R}^{48}$ に対応するジイソシアネート成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート、5-メチル-1,4-フェニレンジイソシアネート、2,2-ビス(イソシアネートフェニル)プロパン、4,4'-ジイソシアネートビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアネートビフェニル、4,4'-ジイソシ

アネートジフェニルエーテル、3, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルスルホン、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート等を好適な例として挙げられる。また、これらの2種類以上の混合物を使用することもできる。

一方、上記一般式(57)中のR<sup>49</sup>に対応するジオール成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、レゾルシノール、ヒドロキノン、4-メチルレゾルシノール、5-メチルヒドロキノン、ビスフェノールA、4, 4'-ビフェノール、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール等を好適な例として挙げられる。また、これらの2種類以上の混合物を使用することもできる。

また、本発明に係る高分子化合物としてのポリウレタンは、ウレタン基の両端に2価または3価の芳香族基が直接結合するか、または上記結合の片端に2価または3価の芳香族基が直接結合しかつもう一方の片端に2価または3価の脂環式炭化水素基が直接結合する構造を含有していればよく、芳香族基または脂環式炭化水素基を有しないジイソシアネート化合物、ジオール化合物でも上記の成分と組み合わせることにより併用することもできる。その具体例をあげるならば、ジイソシアネート化合物として、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート等が挙げられ、またこれらの2種類以上の混合物を使用することもできる。更に、ジオール化合物としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、m-キシリレングリコール、p-キシリレングリコール等が挙げられる。これらのジオール成分の1種類または2種類以上を混合して使用す



ることもできる。

このようなポリウレタンの合成法は特に限定されるものではない。一般にはジイソシアネートとジオールを等モル量仕込み、有機溶媒中で重付加反応を行うことによって得ることができる。これらの重付加反応は触媒の存在下好適に進行するが、ここで用いられる触媒としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジブチルアミン、ジエチルアミン、ピリジン、2, 6-ジメチルピリジン等を例示することができる。

また、この反応は有機溶媒中で行うことが好ましく、使用される溶媒の具体例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプラクタム、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、トルエン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、ブチラクトン、クレゾール等を挙げることができる。

この重付加反応に於ける反応温度は、通常-20℃から200℃程度の温度範囲が好ましい。

以上述べたような製造方法により得られるポリウレタンの数平均分子量は1000以上、30000以下であることが重要であり、より好ましくは3000以上、30000以下であることがポリマーの特性を生かす上で好ましい。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー、浸透圧法、光分散法、粘度法等の公知の方法により測定される。

また、ポリウレタン塗膜を形成する際には通常は上記重合溶液をそのまま基板に塗布し、基板上で加熱してポリウレタン塗膜を形成することができる。また、生成したポリウレタン溶液を大過剰の水、メタノールのごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後に溶媒に再溶解して用いてもよい。上記ポリウレタン溶液の希釈溶液及び／または沈殿回収したポリウレタンの再溶解溶媒は、ポリウレタンを溶解するものであれば特に限定されない。

それらの溶媒の具体例としては、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチラクトン等を挙げることがで

きる。これらは単独でまたは混合して使用してよい。更に、単独では均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

この溶液を基板上で塗布、溶媒を蒸発させることにより基板上にポリウレタン被膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すれば十分であり、通常は80～200℃が好ましい。

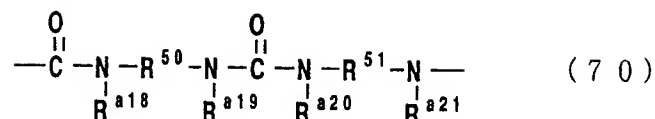
上記のようにして得られた本発明の液晶配向処理剤溶液を、スピンコート、転写印刷法等の方法を用いて基板上に塗布し、これを上記の条件で加熱焼成して高分子薄膜を形成する。この際の高分子薄膜の厚みとしては、特に限定されるものではないが、通常の液晶配向膜として使用される上で10～3000nmが適当である。

次いで、該高分子薄膜表面に光または電子線が照射される。使用する光の波長としては特に限定されないが、一般には100nm～400nmの範囲であることが好ましく、更に好ましくは、使用する高分子の種類によってフィルター等を介して適宜波長を選択することが好ましい。また、光の照射時間は、一般には数秒から数時間の範囲であるが、使用する高分子により適宜選択することが可能である。

更に、光を照射する方法は特に限定されないが、偏光を用いることが均一な液晶配向を得る上で好ましい。この場合、偏光した紫外線を照射する方法は特に限定されない。偏光面を回転させて照射してもよく、また偏光紫外線の入射角を変えて2回以上照射してもよい。また、実質的に偏光が得られればよく、無偏光の紫外線を基板の法線から一定角度傾けて照射してもよい。

このようにして偏光した紫外線を照射した2枚の基板を作成した後、膜面を互いに対向させ液晶を挟持することにより液晶分子を配向させることができ、且つその配向は熱的にも安定である。

本発明に係る高分子化合物として、更に下記一般式(70)



( $R^{50}$ 及び $R^{51}$ はそれぞれ独立に上記式(58)～(69)で表される基から選ばれ、 $R^{a18} \sim R^{a21}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパルギル基を表す。)

で表される繰り返し単位を含むポリウレアを他の好適な例として挙げる事ができる。

上記一般式中、 $R^{a18} \sim R^{a21}$ で表される基は前記一般式(3)中の $R^1$ 及び $R^2$ で表される基と同様である。 $R^{a18} \sim R^{a21}$ で表される基が水素原子以外の基を含む上記ポリウレアは、以下に示す方法で得られる。 $R^{a18} \sim R^{a21}$ で表される基が水素原子であるポリウレアのウレア基のN位に既知の高分子反応(モーレイ等、ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス、45巻、1983ページ(1992年)(T.H.Mourey et.al., J. Appl. Polym. Sci., 45, 1983 (1992))、高柳等、ジャーナル オブ ポリマー サイエンス、ポリマー ケミストリー エディション、19巻、1133ページ(1981年)(M.Takayanagi et.al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19, 1133 (1981))等参照)を利用して所望の置換基を所望の割合で導入することにより得られる。

上記一般式(70)中の $R^{50}$ に対応するジイソシアネート成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート、5-メチル-1,4-フェニレンジイソシアネート、2,2-ビス(イソシアネートフェニル)プロパン、4,4'-ジイソシアネートジフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアネートジフェニル、4,4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、3,4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、4,4'-ジイソシアネートジフェニルスルホン、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート等を好適な例として挙げられる。また、これらの2種類以上の

混合物を使用することもできる。

一方、上記一般式(70)中のR<sup>51</sup>に対応するジアミン成分を構築するためのモノマー化合物の具体例としては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4-メチル-m-フェニレンジアミン、5-メチル-p-フェニレンジアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-ジアミンジフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,3-シクロヘキサジアミン等を好適な例として挙げる事ができる。また、これらの2種類以上の混合物を使用することもできる。

また、本発明に係る高分子化合物としてのポリウレアは、ウレア基の両端に2価または3価の芳香族基が直接結合するか、または上記結合の片端に2価または3価の芳香族基が直接結合しかつもう一方の片端に2価または3価の脂環式炭化水素基が直接結合する構造を含有していればよく、芳香族基または脂環式炭化水素基を有しないジイソシアネート化合物、ジアミン化合物でも上記の成分と組み合わせることにより併用することもできる。その具体例をあげるならば、ジイソシアネート化合物として、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート等が挙げられ、またこれらの2種以上の混合物を使用することもできる。更に、ジアミン化合物としては、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン等の脂肪族ジアミン、更には、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン等が挙げられる。これらのジアミン成分の1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

このようなポリウレアの合成法は特に限定されるものではない。一般にはジイソシアネートとジアミンを等モル量仕込み、有機溶媒中で重付加反応を行うこと

によって得ることができる。使用される溶媒の具体例としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプラクタム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、ブチラクトン、クレゾール等を挙げることができる。

この重付加反応に於ける反応温度は、通常-20℃から150℃程度の温度範囲が好ましい。

以上述べたような製造方法により得られるポリウレアの数平均分子量は1000～300000であることが重要であり、より好ましくは3000～300000であることがポリマーの特性を生かす上で好ましい。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー、浸透圧法、光分散法、粘度法等の公知の方法により測定される。

また、ポリウレア塗膜を形成する際には通常は上記重合溶液をそのまま基板に塗布し、基板上で加熱してポリウレア塗膜を形成することができる。また、生成したポリウレア溶液を大過剰の水、メタノールのごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後に溶媒に再溶解して用いてもよい。上記ポリウレア溶液の希釈溶液及び／または沈殿回収したポリウレアの再溶解溶媒は、ポリウレアを溶解するものであれば特に限定されない。

それらの溶媒の具体例としては、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチラクトン等を挙げることができる。これらは単独でまたは混合して使用してよい。更に、単独では均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルピトール、ブチルカルピトール、エチルカルピトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

この溶液を基板上で塗布、溶媒を蒸発させることにより基板上にポリウレア被膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すれば十分であり、通

常は 80 ～ 200℃ が好ましい。

上記のようにして得られた本発明の液晶配向処理剤溶液を、スピコート、転写印刷法等の方法を用いて基板上に塗布し、これを上記の条件で加熱焼成して高分子薄膜を形成する。この際の高分子薄膜の厚みとしては、特に限定されるものではないが、通常の液晶配向膜として使用される上で 10 ～ 3000 nm が適当である。

次いで、該高分子薄膜表面に光または電子線が照射される。使用する光の波長としては特に限定されないが、一般には 100 nm ～ 400 nm の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、使用する高分子の種類によってフィルター等を介して適宜波長を選択することが好ましい。また、光の照射時間は、一般には数秒から数時間の範囲であるが、使用する高分子により適宜選択することが可能である。

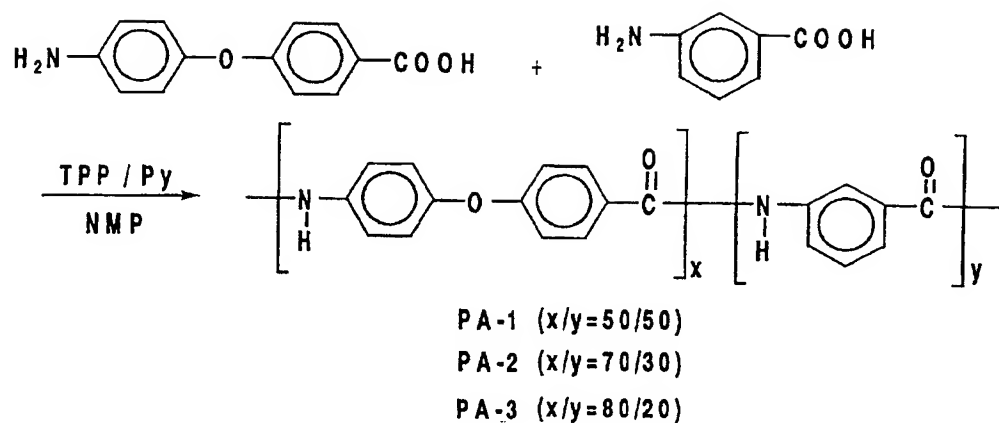
更に、光を照射する方法は特に限定されないが、偏光を用いることが均一な液晶配向を得る上で好ましい。この場合、偏光した紫外線を照射する方法は特に限定されない。偏光面を回転させて照射してもよく、また偏光紫外線の入射角を変えて 2 回以上照射してもよい。また、実質的に偏光が得られればよく、無偏光の紫外線を基板の法線から一定角度傾けて照射してもよい。

このようにして偏光した紫外線を照射した 2 枚の基板を作成した後、膜面を互いに対向させ液晶を挟持することにより液晶分子を配向させることができ、且つその配向は熱的にも安定である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例、参考例、及び比較例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1 ～ 3



窒素気流下、4-(4-アミノフェノキシ)安息香酸（以下APBAと略す）とm-アミノ安息香酸（以下MABAと略す）をそれぞれ所定のモル比になるように混合し、N-メチルピロリドン（以下NMPと略す）及び総モノマーの1.2当量のピリジン（以下Pyと略す）、更に同じく1.2当量の垂リン酸トリフェニル（以下TPPと略す）を加え、100℃に加熱した後、所定の時間攪拌した。実際に用いた上記のモノマー、試薬及び溶媒の量、及び反応時間を以下の表1に示す。得られた反応溶液にNMPを加え総固形分7%になるよう希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行い、上記構造式PA-1～PA-3で表されるポリアミドをそれぞれ得た。得られたポリアミドの収量、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた数平均分子量及び重量平均分子量を表2に示す。

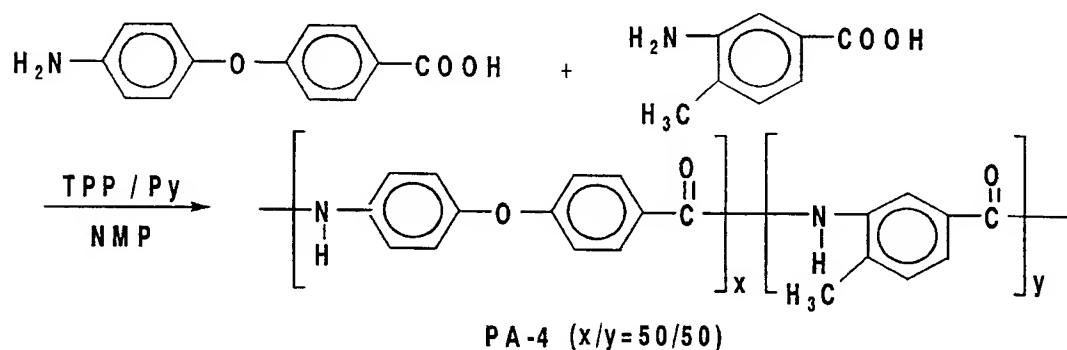
表 1

実施例	APBAの量 g (mmol)	MABAの量 g (mmol)	Pyの量 ml	TPPの量 ml	NMPの量 ml	反応時間 hr
1	27.507 (120)	16.457 (120)	23.29	75.47	146.56	10
2	0.4814 (2.1)	0.1234 (0.9)	0.29	0.94	1.96	8
3	0.5501 (2.4)	0.0823 (0.6)	0.29	0.94	2.12	8

表 2

実施例	ポリマー の番号	ポリマー の収量 g	数平均 分子量	重量平均 分子量
1	PA-1	33.28	$3.08 \times 10^4$	$5.59 \times 10^4$
2	PA-2	0.54	$2.11 \times 10^4$	$3.96 \times 10^4$
3	PA-3	0.55	$1.85 \times 10^4$	$3.87 \times 10^4$

実施例 4

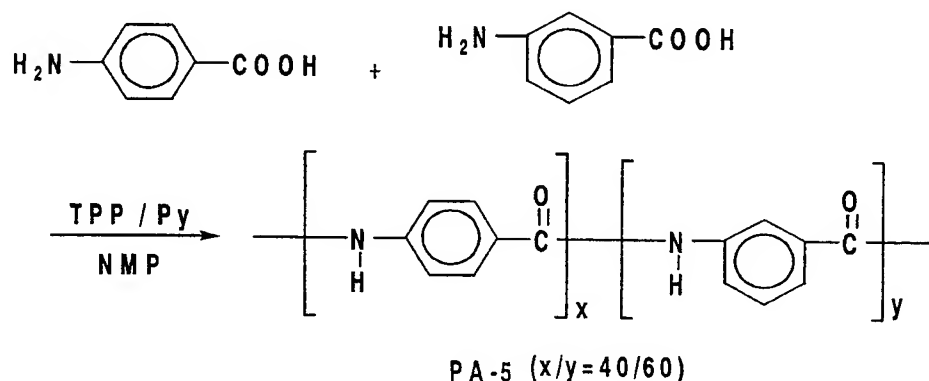


窒素気流下、APBA 0.92 g (4 mmol) と 4-メチル-m-アミノ安息香酸 (以下 Me-MABA と略す) 0.60 g (4 mmol) を NMP に 4.75 ml に溶解し、この溶液に Py 0.78 ml 及び TPP 2.52 ml を加え、100℃ に加熱した後 19 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 11.6 ml



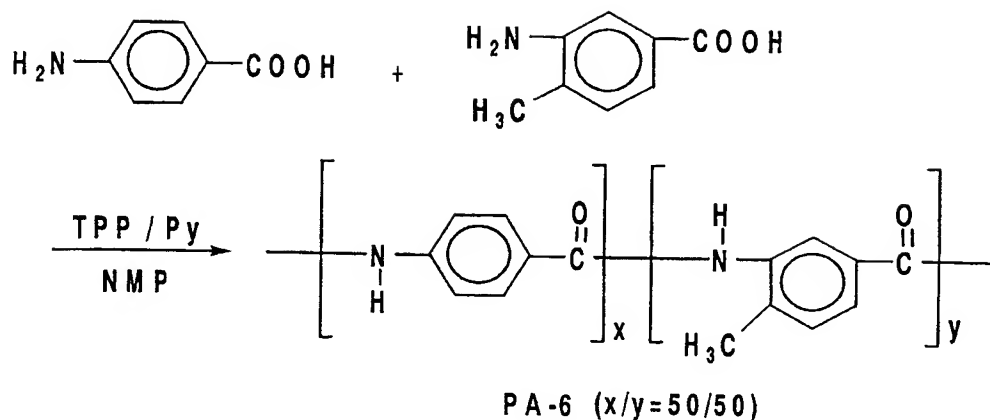
1で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PA-4で表されるポリアミド1.49gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-4の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.06 \times 10^4$ 及び $1.89 \times 10^4$ であった。

#### 実施例 5



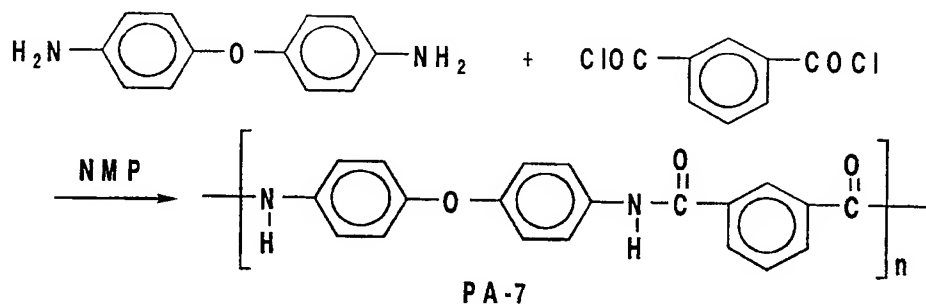
アルゴンガス雰囲気下、p-アミノ安息香酸（以下PABAと略す）0.20g（1.458mmol）とMABA0.30g（2.188mmol）をNMPに1.31mlに溶解し、この溶液にPy0.31ml及びTPP1.00mlを加え、100℃に加熱した後18時間攪拌した。得られた反応溶液をNMP4mlで希釈した後、過剰のメタノール50mlにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PA-5で表されるポリアミド0.412gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-5の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $6.74 \times 10^3$ 及び $1.26 \times 10^4$ であった。

## 実施例 6



アルゴンガス雰囲気下、PABA 0.27 g (2.0 mmol) と Me-MA 0.30 g (2.0 mmol) を NMP に 1.33 ml に溶解し、この溶液に Py 0.39 ml 及び TPP 1.26 ml を加え、100℃ に加熱した後 18 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 4 ml で希釈した後、過剰のメタノール 50 ml にあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-6 で表されるポリアミド 0.480 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-6 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $7.56 \times 10^3$  及び  $2.52 \times 10^4$  であった。

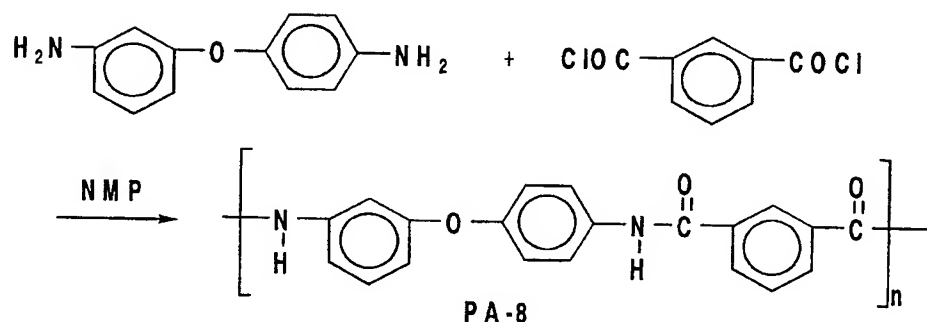
## 実施例 7



アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 2.03 g (10.0 mmol) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.00 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、-78℃ の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、

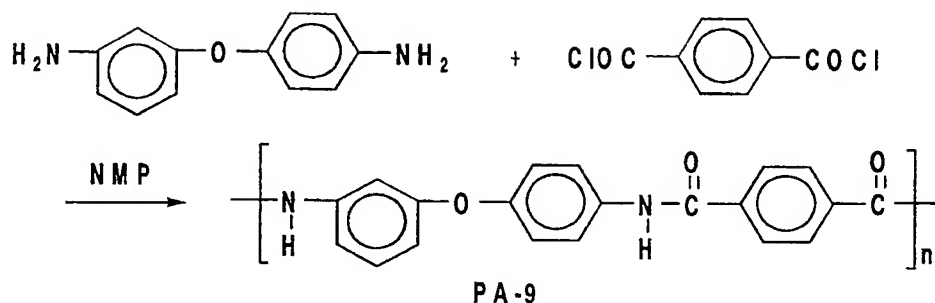
室温にて30分攪拌した。得られた反応溶液をNMP 30 mlで希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PA-7で表されるポリアミド3.85 gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-7の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.40 \times 10^4$ 及び $2.90 \times 10^4$ であった。

#### 実施例 8



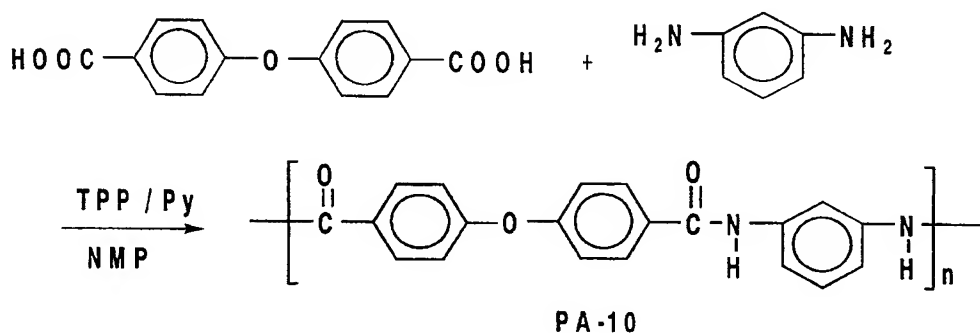
アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド2.03 g (10.0 mmol)と3,4'-ジアミノジフェニルエーテル2.00 g (10.0 mmol)をそれぞれ1.0 mol/lの濃度となるようにNMPに溶解し、 $-78^\circ\text{C}$ の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて15分攪拌した。得られた反応溶液をNMP 30 mlで希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PA-8で表されるポリアミド3.82 gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-8の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.32 \times 10^4$ 及び $2.98 \times 10^4$ であった。

## 実施例 9



アルゴンガス雰囲気下、テレフタル酸ジクロライド 2.03 g (10.0 mmol) と 3,4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.00 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 1 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 30 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-9 で表されるポリアミド 3.71 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-9 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.33 \times 10^4$  及び  $2.59 \times 10^4$  であった。

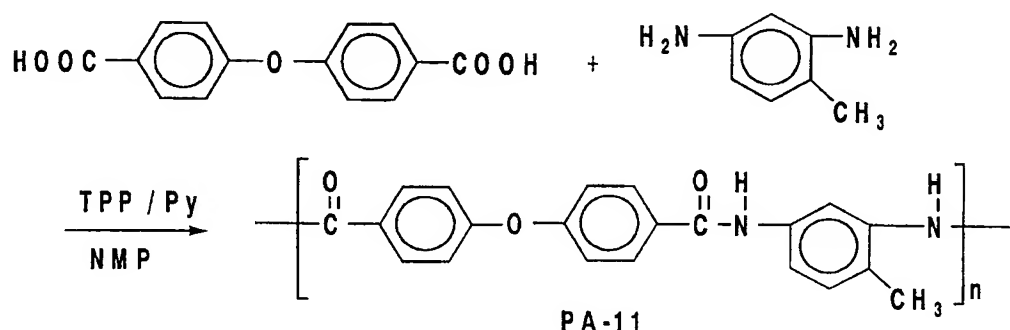
## 実施例 10



窒素気流下、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル 1.29 g (5.0 mmol) と m-フェニレンジアミン 0.54 g (5.0 mmol) を NMP 5.55 ml に溶解し、この溶液に Py 0.97 ml 及び TPP 3.14 ml を加え、 $80^{\circ}\text{C}$  に加熱した後 6 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 14 ml で希釈

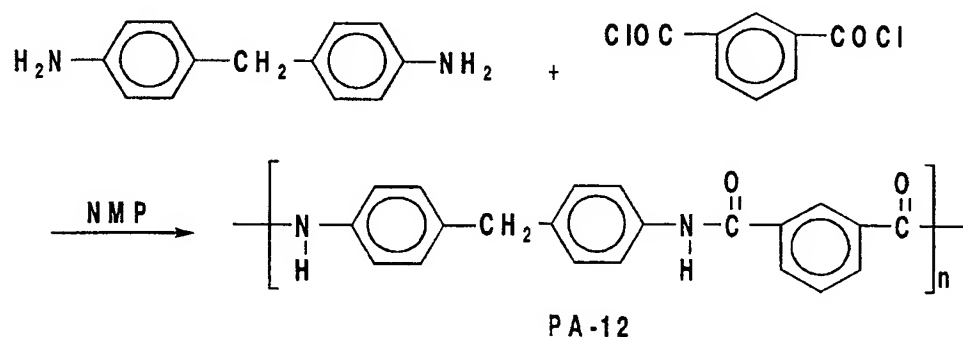
した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式PA-10で表されるポリアミド1.72gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-10の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.32 \times 10^4$ 及び $2.88 \times 10^4$ であった。

#### 実施例 11



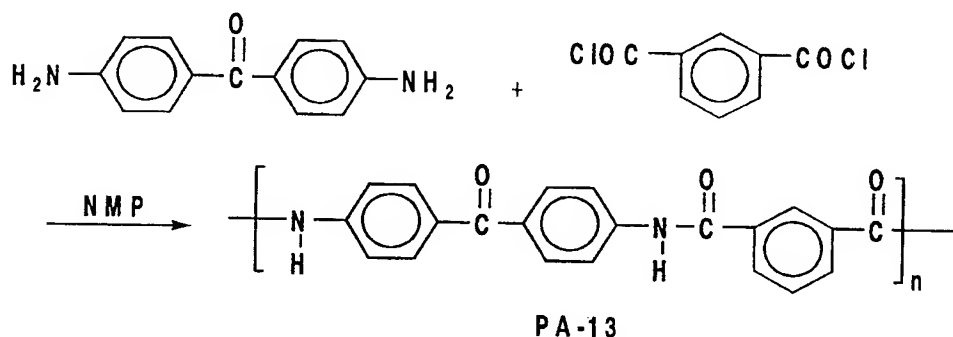
窒素気流下、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル1.29g (5.0 mmol) と4-メチル-m-フェニレンジアミン0.61g (5.0 mmol) をNMP 6.09 ml に溶解し、この溶液にPy 0.97 ml 及びTPP 3.14 ml を加え、100℃に加熱した後17時間攪拌した。得られた反応溶液をNMP 14.5 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式PA-11で表されるポリアミド1.84gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-11の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.24 \times 10^4$ 及び $2.47 \times 10^4$ であった。

#### 実施例 12



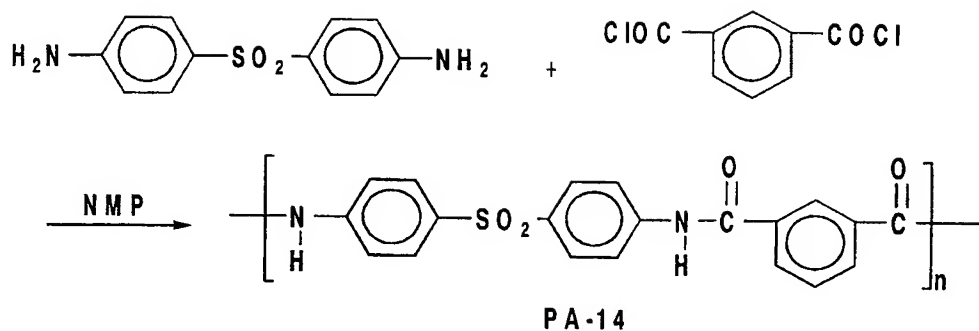
アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 2.03 g (10.0 mmol) と 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 1.98 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 30 分攪拌した。得られた反応溶液を NMP 30 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-12 で表されるポリアミド 3.61 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-12 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $3.81 \times 10^3$  及び  $5.41 \times 10^3$  であった。

### 実施例 13



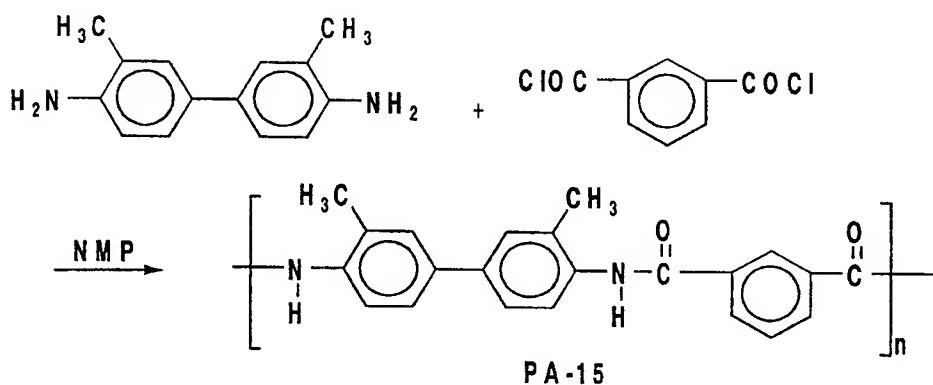
アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 2.03 g (10.0 mmol) と 4,4'-ジアミノベンゾフェノン 2.12 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 30 分攪拌した。得られた反応溶液を NMP 32 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-13 で表されるポリアミド 3.90 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-13 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $3.31 \times 10^3$  及び  $5.55 \times 10^3$  であった。

## 実施例 1 4



アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 2.03 g (10.0 mmol) と 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン 2.48 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 3 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 35 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-14 で表されるポリアミド 4.19 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-14 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $3.98 \times 10^3$  及び  $8.18 \times 10^3$  であった。

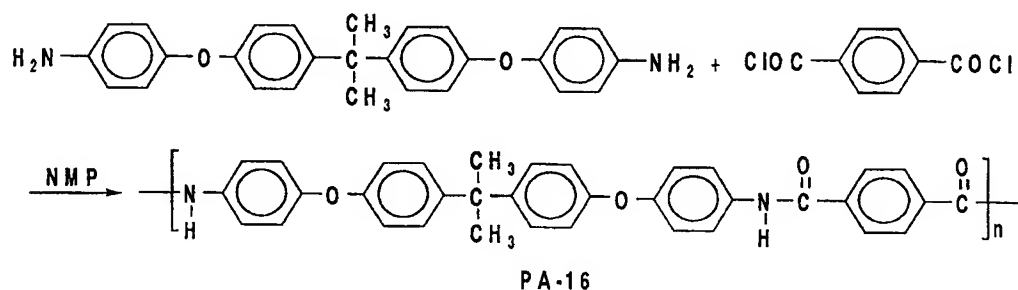
## 実施例 1 5



アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 4.06 g (20.0 mmol) と 3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル 4.25 g (20.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 3 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 35 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-15 で表されるポリアミド 4.19 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-15 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $3.98 \times 10^3$  及び  $8.18 \times 10^3$  であった。

0 mmol) をそれぞれ 1.0 mmol/l の濃度となるように NMP に溶解し、  
 -78℃ の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を  
 融解させ、室温にて 30 分攪拌した。得られた反応溶液を NMP 64 ml で希釈  
 した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作  
 を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-15 で表されるポリア  
 ミド 7.65 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA  
 -15 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $6.67 \times 10^3$  及び  $1.23 \times 10^4$  であった。

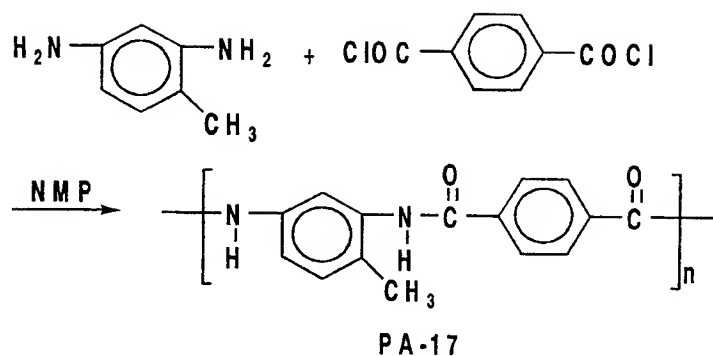
#### 実施例 16



アルゴンガス雰囲気下、テレフタル酸ジクロライド 2.03 g (10.0 mmol) と 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 4.10 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mmol/l の濃度となるように NMP に溶解し、-78℃ の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 1 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 47 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-16 で表されるポリアミド 5.58 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-16 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $4.42 \times 10^4$  及び  $8.17 \times 10^4$  であった。

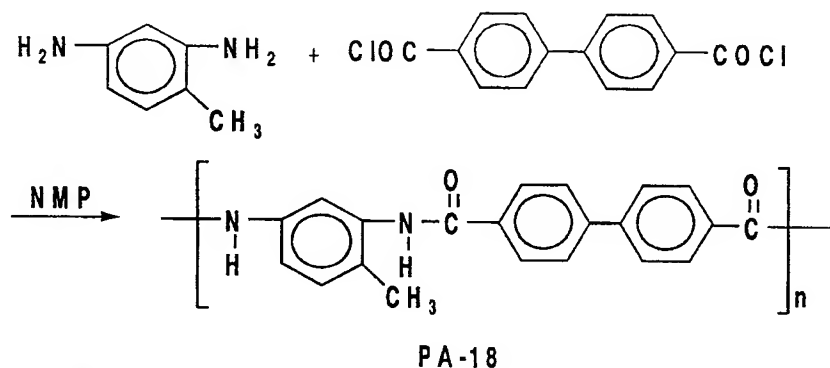


## 実施例 17



アルゴンガス雰囲気下、テレフタル酸ジクロライド 2.03 g (10.0 mmol) と 4-メチル-*m*-フェニレンジアミン 1.22 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 1 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 25 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-17 で表されるポリアミド 2.99 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-17 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $9.33 \times 10^3$  及び  $1.74 \times 10^4$  であった。

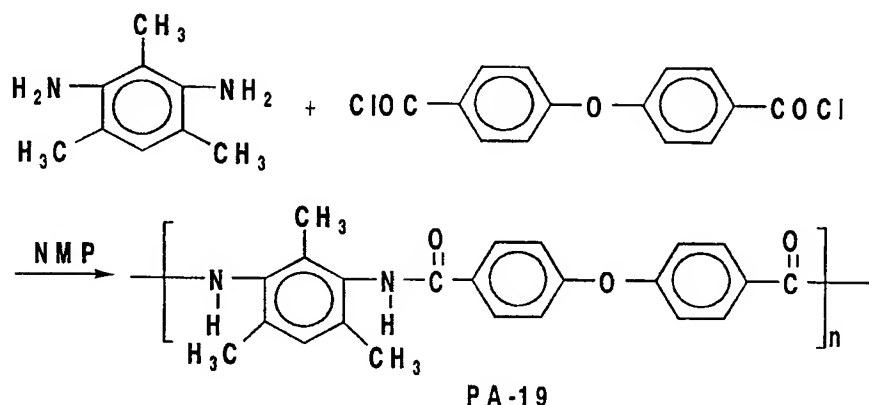
## 実施例 18



アルゴンガス雰囲気下、4,4'-ジ(クロロカルボニル)ビフェニル 2.79 g (10.0 mmol) と 4-メチル-*m*-フェニレンジアミン 1.22 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に

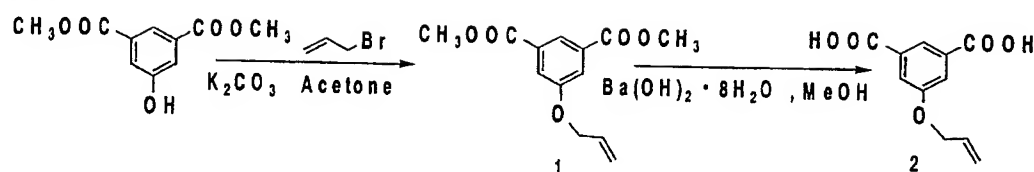
溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$ の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて30分攪拌した。得られた反応溶液をNMP 30 mlで希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PA-18で表されるポリアミド3.73 gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-18の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $5.04 \times 10^3$ 及び $8.61 \times 10^3$ であった。

#### 実施例 19



アルゴンガス雰囲気下、4,4'-ジ(クロロカルボニル)ジフェニルエーテル2.95 g (10.0 mmol)と2,4,6-トリメチル-*m*-フェニレンジアミン1.50 g (10.0 mmol)をそれぞれ1.0 mol/lの濃度となるようにNMPに溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$ の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて1時間攪拌した。得られた反応溶液をNMP 35 mlで希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PA-19で表されるポリアミド3.56 gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-19の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $9.48 \times 10^3$ 及び $1.55 \times 10^4$ であった。

## 参考例 1



ジメチル 5-ヒドロキシイソフタル酸 2.400 g (11.42 mmol)、3-ブロモプロペン 1.4 g (11.6 mmol) および炭酸カリウム 1.6 g (11.6 mmol) をアセトン 40 mL に分散し、還流温度で 15 時間攪拌した。室温まで冷却後、ジエチルエーテル 150 mL を加えて不溶の塩をろ別した。炉液を濃縮しシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ジエチルエーテル／ヘキサン＝1／2）で精製したところ、上記構造式 1 で表されるジメチル 5-アリロキシイソフタル酸 2.612 g を無色固体粉末として得た（収率：94.1%）。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (w), 1736 (s), 1595 (w), 1458 (w), 1437 (w), 1341, 1318 (w), 1252 (s), 1115 (w), 1044, 1011 (w), 928 (w), 876 (w), 756.

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (250MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 3.94 (6H, s), 4.6 (2H, dt), 5.4 (2H, m), 6.0 (1H, m), 7.77 (2H, s), 8.3 (1H, s).

上記の反応で得られたジメチル 5-アリロキシイソフタル酸 1.109 g (4.432 mmol) をメタノール 50 mL に溶解し、ここへ水酸化バリウム（8水和物）2.8 g (8.9 mmol) を加えて 2.5 日室温で攪拌した。1 N 塩酸を加えて酸性化した後、メタノールを留去した。析出物を濾別後水洗し乾燥したところ、上記構造式 2 で表される 5-アリロキシイソフタル酸 0.924 g を無色粉末として得た。（収率：93.8%）

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3100-2500 (br), 1692 (s), 1592, 1462, 1420, 1316, 1277 (s), 1127 (w), 1038, 939, 912, 762, 694.

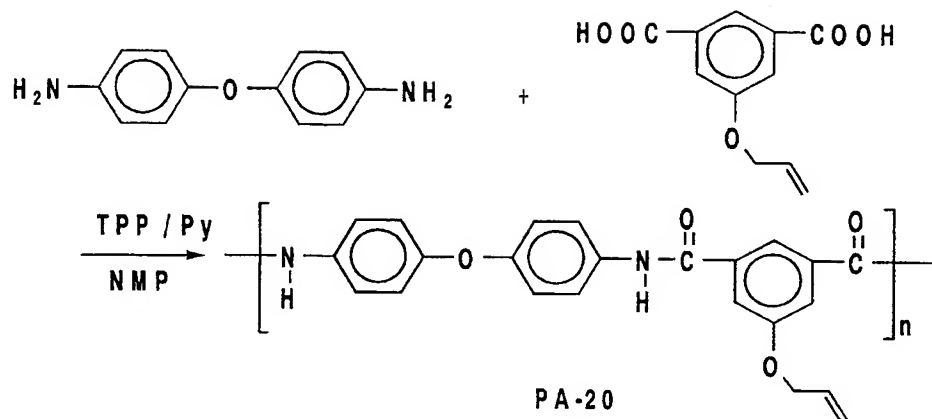
$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (500MHz, Acetone- $d_6$ , ppm): 4.744 (2H, dt,  $J=1.5$ , 5.1Hz), 5.299 (1H, dd,  $J=1.5$ , 10.6Hz), 5.474 (1H, dd,  $J=1.7$ , 17.3Hz), 6.12 (1H, m), 7.787 (2H, d,  $J=1.4$ Hz), 8.285 (1H, t), 11.5 (1H, bs).

元素分析結果：（分子式： $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 、分子量：222.20）

計算値（%）；C:59.46, H:4.54.

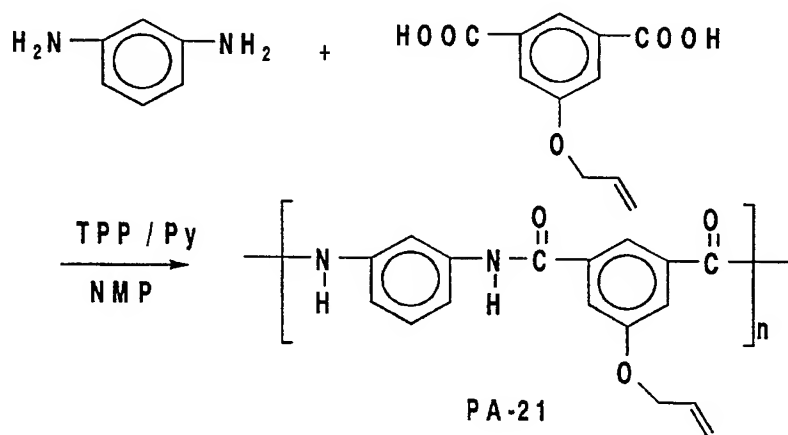
実測値 (%) ; C:59.53, H:4.51.

### 実施例 20



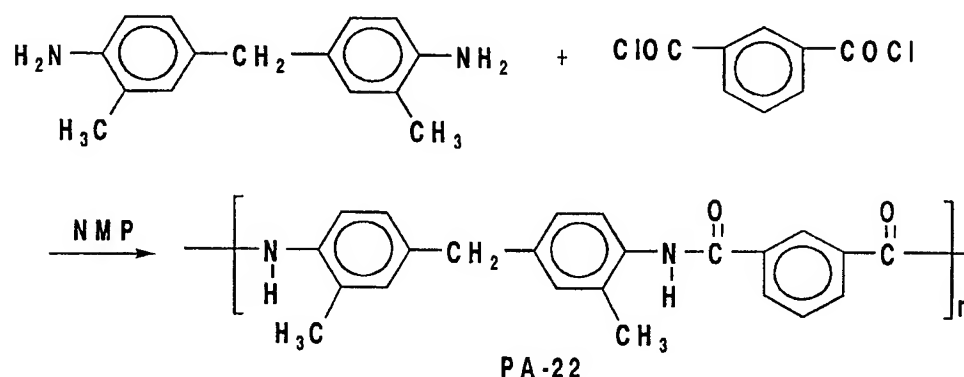
窒素気流下、参考例 1 で得られた 5-アリロキシイソフタル酸 0.44 g (2.0 mmol) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.40 g (2.0 mmol) を NMP 2.84 ml に溶解し、この溶液に Py 0.39 ml 及び TPP 1.26 ml を加え、100℃に加熱した後 6 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 6.4 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式 PA-20 で表されるポリアミド 0.80 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-20 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $5.99 \times 10^3$  及び  $1.33 \times 10^4$  であった。

### 実施例 21



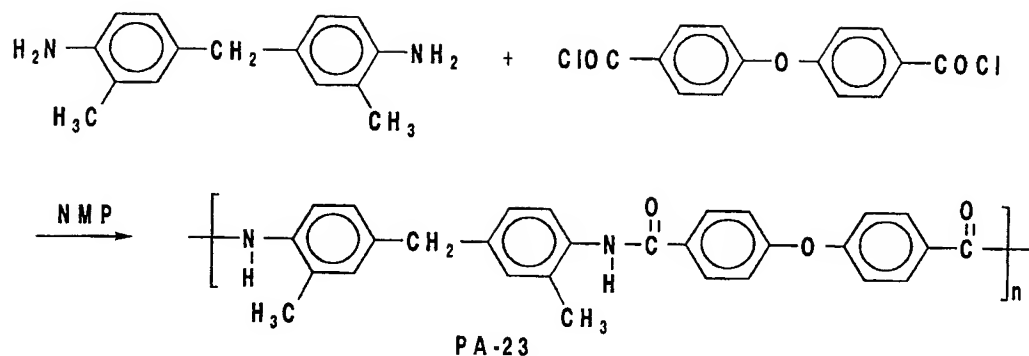
窒素気流下、参考例 1 で得られた 5-アリロキシイソフタル酸 0.44 g (2.0 mmol) と m-フェニレンジアミン 0.22 g (2.0 mmol) を NMP 1.82 ml に溶解し、この溶液に Py 0.39 ml 及び TPP 1.26 ml を加え、100℃に加熱した後 6 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 5.0 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式 PA-21 で表されるポリアミド 0.64 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-21 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $8.20 \times 10^3$  及び  $1.42 \times 10^4$  であった。

#### 実施例 22



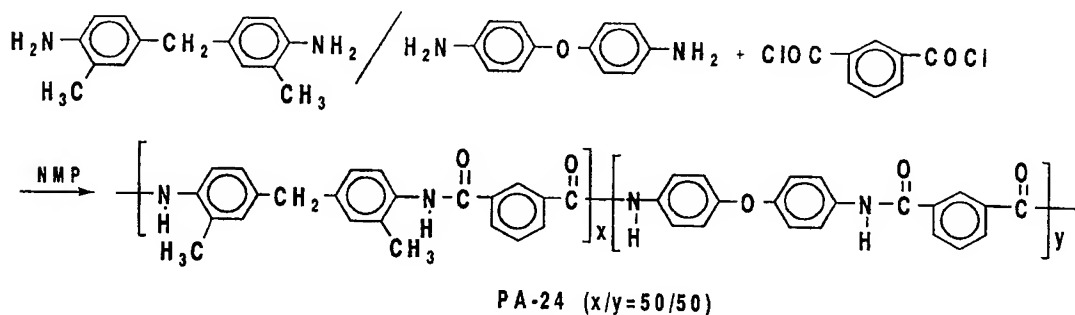
アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 2.03 g (10.0 mmol) と 3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン 2.26 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mmol/l の濃度となるように NMP に溶解し、-78℃の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 4 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 32 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-22 で表されるポリアミド 3.90 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-22 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.76 \times 10^4$  及び  $6.71 \times 10^4$  であった。

## 実施例 2 3



アルゴンガス雰囲気下、4, 4'-ジ(クロロカルボニル)ジフェニルエーテル 2.95 g (10.0 mmol) と 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 2.26 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 4 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 39 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-23 で表されるポリアミド 4.95 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-23 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.58 \times 10^4$  及び  $4.01 \times 10^4$  であった。

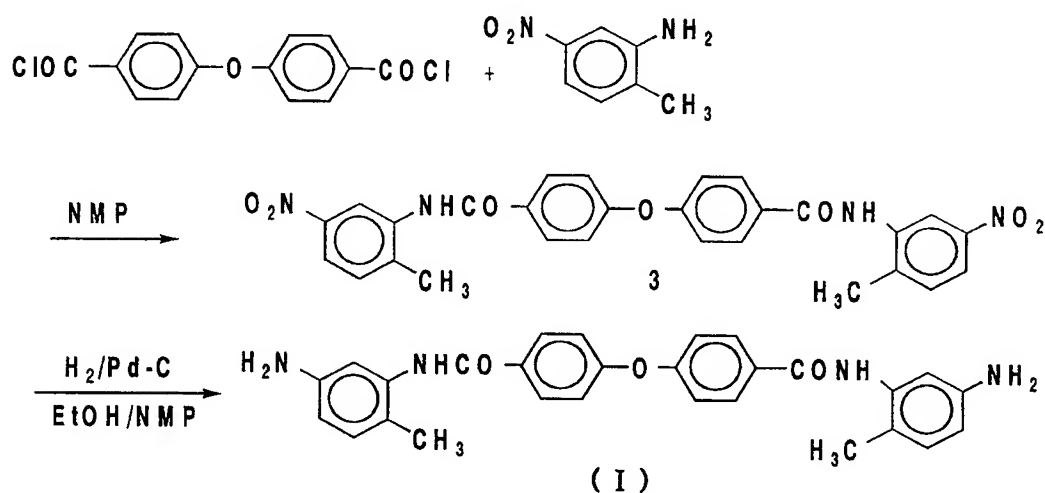
## 実施例 2 4



アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 2.03 g (10.0 mmol)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 1.13 g (5.0 mmol) 及び 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 1.00 g (5.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 4 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 39 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-24 で表されるブロックコポリマー 4.95 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-24 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.58 \times 10^4$  及び  $4.01 \times 10^4$  であった。

0 mmol) をそれぞれ 1.0 mmol/l の濃度となるように NMP に溶解し、  
 -78℃ の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を  
 融解させ、室温にて 4 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 31 ml で希釈  
 した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作  
 を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-24 で表されるポリア  
 ミド 3.91 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA  
 -24 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.72 \times 10^4$  及び  $4.39 \times 10^4$  であつた。

#### 参考例 2



2-アミノ-4-ニトロトルエン 5.16 g (3.9 mmol) を NMP 10 mL に溶解し、氷浴にて冷却した。ここへ 4,4'-ジ(クロロカルボニル)ジフェニルエーテル 5.00 g (16.9 mmol) の NMP 20 mL 溶液を 20 分かけて滴下し、更に室温に戻しながら 1 時間半攪拌した。この溶液を氷水 500 mL に投入し、生じた沈殿を回収し、充分に水洗した。この沈殿を NMP 20 mL とエタノール 100 mL の混合溶媒中に分散させ 80℃ で加熱洗浄して濾別したところ、上記構造式 3 で表される 4,4'-ジ[N-(2-メチル-5-ニトロフェニル)カルボニルアミノ]ジフェニルエーテル 7.38 g を白色粉末として得た (収率: 82.7%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3274, 1655 (s), 1595, 1524 (s), 1499, 1476 (w), 1350 (s),

1321, 1252 (s), 1170 (w), 1076 (w), 1013 (w), 885 (w), 822 (w), 739 (w), 658 (w).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (500MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 2.51 (6H, s), 7.24 (4H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 7.58 (2H, d,  $J=8.5\text{Hz}$ ), 8.04 (2H, dd,  $J=2.4, 8.4\text{Hz}$ ), 8.10 (4H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 8.35 (2H, d,  $J=2.3\text{Hz}$ ), 10.15 (2H, s).

元素分析結果: (分子式:  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_7$ 、分子量: 526.50)

計算値 (%); C: 63.87, H: 4.22, N: 10.64.

実測値 (%); C: 63.83, H: 4.15, N: 10.56.

上記の反応で得られた 4, 4'-ジ[N-(2-メチル-5-ニトロフェニル)カルボニルアミノ]ジフェニルエーテル 3.00g (5.70mmol) をエタノール 50mL および NMP 80mL の混合溶媒に溶解し、そこへ 5% Pd-カーボン粉末 0.240g を分散させた。-78℃ で十分に減圧脱気した後、系内を水素ガスで置換し温度を室温まで上げて 6 時間攪拌した。セライトを用いて触媒を除去した後、減圧下溶液を留去して生じた沈殿をエタノール 50mL に分散させ 80℃ で加熱洗浄して濾別したところ、上記構造式 (I) で表される 4, 4'-ジ[N-(2-メチル-5-アミノフェニル)カルボニルアミノ]ジフェニルエーテル 2.50g を白色粉末として得た (収率: 94.0%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3427, 3345, 3275 (br), 1655 (s), 1601, 1586, 1543 (s), 1505 (s), 1493, 1454, 1327 (w), 1281, 1258 (s), 1169, 1107 (w), 1011 (w), 897 (w), 856 (w), 843, 681.

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (500MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 2.06 (6H, s), 4.90 (4H, s), 6.40 (2H, d,  $J=2.2, 8.1\text{Hz}$ ), 6.60 (2H, d,  $J=2.1\text{Hz}$ ), 6.88 (2H, d,  $J=8.1\text{Hz}$ ), 7.17 (4H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 8.03 (4H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 9.63 (2H, s).

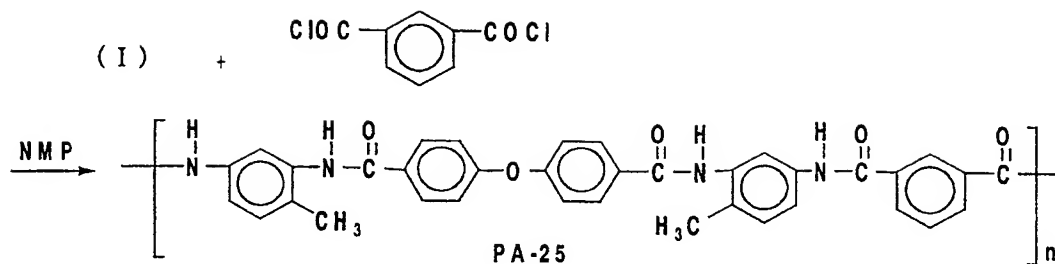
元素分析結果: (分子式:  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$ 、分子量: 466.53)

計算値 (%); C: 69.68, H: 6.28, N: 17.41.

実測値 (%); C: 69.90, H: 6.40, N: 17.14.

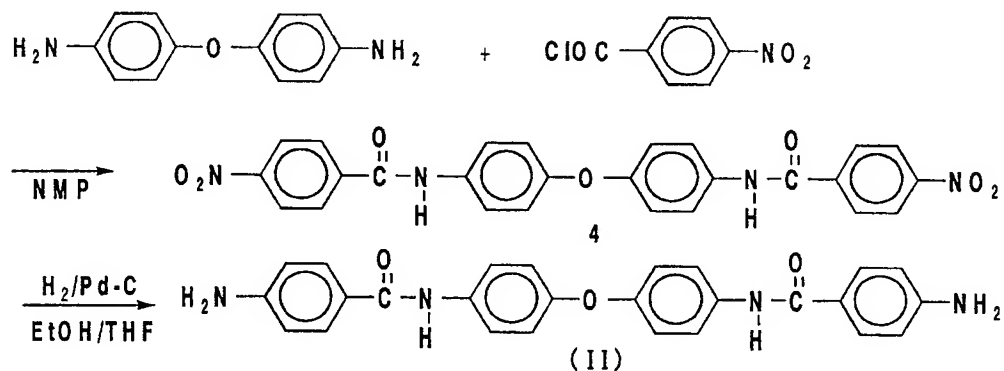


## 実施例 2 5



アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 1.02 g (5.0 mmol) と参考例 2 で得られた化合物 (I) で表される 4,4'-ジ[N-(2-メチル-5-アミノフェニル)カルボニルアミノ]ジフェニルエーテル 2.33 g (5.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 4 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 25.0 ml を加えて希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式 PA-25 で表されるポリアミド 3.15 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-25 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.61 \times 10^4$  及び  $3.05 \times 10^4$  であった。

## 参考例 3



4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 5.00 g (25.0 mmol) を NMP 30 mL に溶解し、氷浴にて冷却した。ここへ 4-ニトロ安息香酸クロリド 9.78 g (52.7 mmol) の NMP 30 mL 溶液を 1 時間かけて滴下し、

更に室温に戻しながら2時間攪拌した。この溶液を氷水500mLに投入し、生じた沈殿を回収、十分に水洗した。この沈殿を酢酸エチル/THF混合溶媒で再結晶精製したところ、上記構造式4で表される4, 4'-ジ(4-ニトロベンズアミド)ジフェニルエーテル11.63gを白色粉末として得た(収率: 93.4%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3360, 2924, 1649 (s), 1603 (s), 1539 (s), 1507 (s), 1408 (w), 1350, 1327, 1253, 1225, 1096 (w), 1015 (w), 870, 853, 826, 698 (w).  
 $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (500MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 7.06 (4H, d,  $J=8.9\text{Hz}$ ), 7.80 (4H, d,  $J=8.9$ ), 8.19 (4H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 8.38 (4H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 10.61 (2H, s).

元素分析結果: (分子式:  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7$ 、分子量: 498.45)

計算値(%); C: 62.65, H: 3.65, N: 12.84.

実測値(%); C: 62.60, H: 3.54, N: 12.19.

上記の反応で得られた4, 4'-ジ(4-ニトロベンズアミド)ジフェニルエーテル3.50g (7.02mmol)をエタノール100mLおよびTHF300mLの混合溶媒に溶解し、そこへ5%Pd-カーボン粉末0.38gを分散させた。-78℃で十分に減圧脱気した後、系内を水素ガスで置換し温度を室温まで上げて18時間攪拌した。セライトを用いて触媒を除去した後、減圧下溶液を留去して生じた沈殿をエタノール/THF混合溶媒で再結晶精製したところ、上記構造式(II)で表される4, 4'-ジ(4-アミノベンズアミド)ジフェニルエーテル2.98gを白色粉末として得た(収率: 96.8%)。

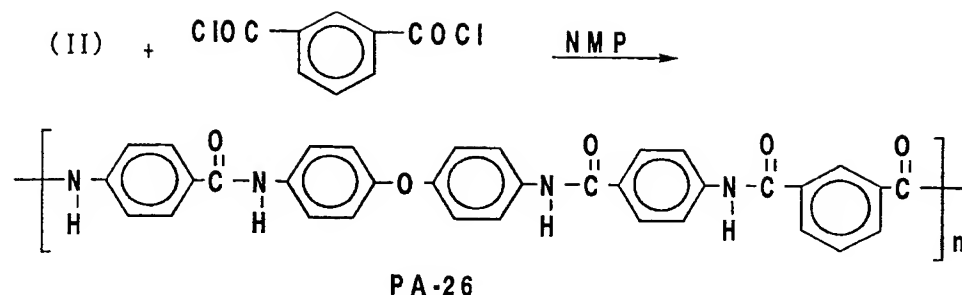
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440, 3347, 3288 (br), 3210, 1609 (s), 1570 (w), 1501 (s), 1406, 1310, 1269, 1223 (s), 1182, 876 (w), 841, 766 (w), 689 (w).  
 $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (500MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 5.73 (4H, s), 6.59 (4H, d,  $J=8.6\text{Hz}$ ), 6.96 (4H, d,  $J=9.0\text{Hz}$ ), 7.72 (8H, m), 9.76 (2H, s).

元素分析結果: (分子式:  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$ 、分子量: 438.48)

計算値(%); C: 71.21, H: 5.07, N: 14.60.

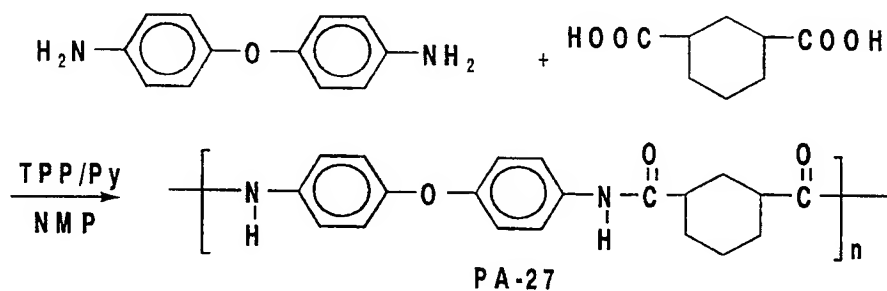
実測値(%); C: 71.01, H: 5.24, N: 14.33.

## 実施例 2 6



アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 1.02 g (5.0 mmol) と参考例 3 で得られた化合物 (II) で表される 4, 4'-ジ(4-アミノベンズアミド)ジフェニルエーテル 2.19 g (5.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、-78℃ の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 4 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 24.0 ml を加えて希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式 PA-26 で表されるポリアミド 2.92 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-26 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.91 \times 10^4$  及び  $4.08 \times 10^4$  であった。

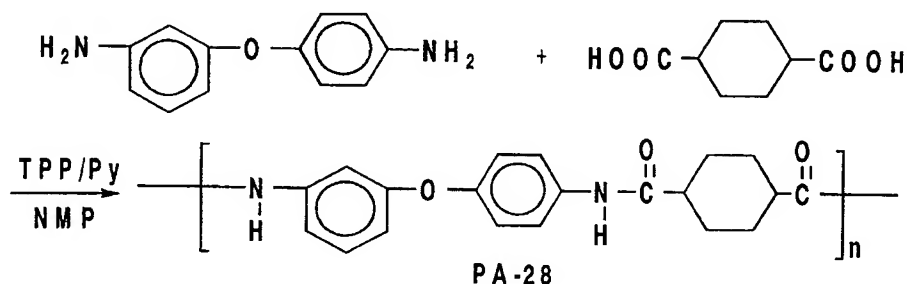
実施例 2 7



窒素気流下、1, 3-ジカルボキシシクロヘキサン 1.72 g (10.0 mmol) と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.00 g (10.0 mmol) を NMP 24.67 ml に溶解し、この溶液に Py 3.56 ml 及び TPP 7.45 ml を加え、80℃ に加熱した後 6 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 28 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過

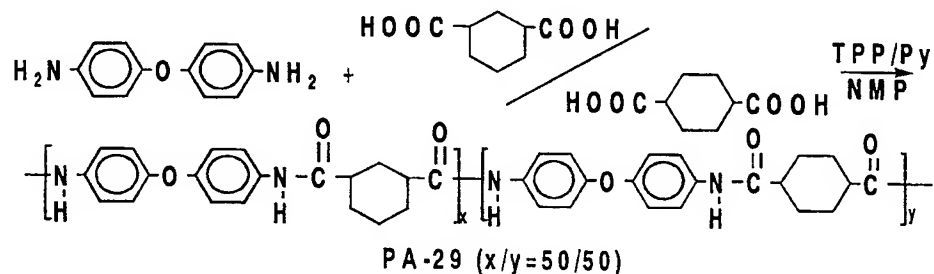
し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PA-27で表されるポリアミド3.15gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-27の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $4.45 \times 10^4$ 及び $8.23 \times 10^4$ であった。

#### 実施例 28



窒素気流下、1,4-ジカルボキシシクロヘキサン1.72g (10.0mmol)と3,4'-ジアミノジフェニルエーテル2.00g (10.0mmol)をNMP 24.67mlに溶解し、この溶液にPy 3.56ml及びTPP 7.45mlを加え、80℃に加熱した後6時間攪拌した。得られた反応溶液をNMP 28mlで希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PA-28で表されるポリアミド3.05gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-28の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $2.14 \times 10^4$ 及び $4.35 \times 10^4$ であった。

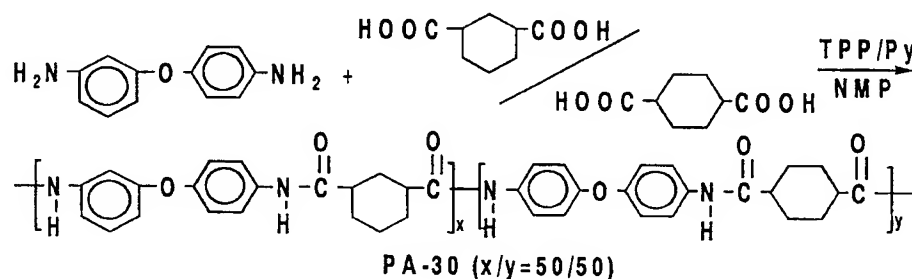
#### 実施例 29



窒素気流下、1,3-ジカルボキシシクロヘキサン0.86g (5.0mmol)、1,4-ジカルボキシシクロヘキサン0.86 (5.0mmol)及び4,

4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.00 g (10.0 mmol) を NMP 24.67 ml に溶解し、この溶液に Py 3.56 ml 及び TPP 7.45 ml を加え、80℃ に加熱した後 6 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 28 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-29 で表されるポリアミド 2.98 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-29 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $3.76 \times 10^4$  及び  $5.96 \times 10^4$  であった。

### 実施例 30



窒素気流下、1,3-ジカルボキシシクロヘキサン 0.86 g (5.0 mmol)、1,4-ジカルボキシシクロヘキサン 0.86 g (5.0 mmol) 及び 3,4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.00 g (10.0 mmol) を NMP 24.67 ml に溶解し、この溶液に Py 3.56 ml 及び TPP 7.45 ml を加え、80℃ に加熱した後 6 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 28 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-30 で表されるポリアミド 2.79 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-30 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.87 \times 10^4$  及び  $4.64 \times 10^4$  であった。

### 実施例 31

アルゴンガス雰囲気下、実施例 1 で得られた PA-1、0.30 g をジメチルスルホキシド (以下 DMSO と略す) 6 ml に溶解し、この溶液に 1N-水酸化カリウムメタノール溶液 2 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。その後ヨードメ

タン 0.4 ml を加え更に室温で 30 分攪拌した。得られた反応溶液を過剰のメタノールにあげ析出した高分子を濾過し乾燥したところ、ポリマー 0.27 g を得た。得られたポリマーの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、PA-1 で表される構造中のアミド基の N 位のうち 31 モル % がメチル基に置換されたポリアミド（以下 PA-31 と称する）であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-31 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.43 \times 10^4$  及び  $2.96 \times 10^4$  であった。

### 実施例 3 2

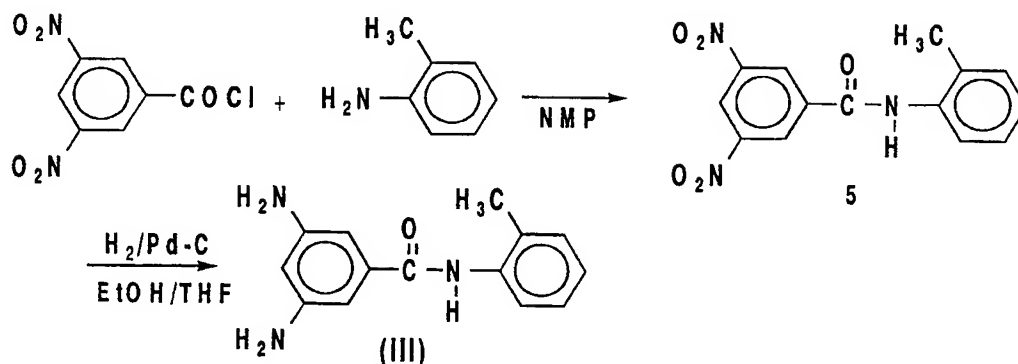
アルゴンガス雰囲気下、実施例 6 で得られた PA-6、0.80 g を DMSO 13 ml に溶解し、この溶液に 1N-水酸化カリウムメタノール溶液 7 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。その後ヨードメタン 1.2 ml を加え更に室温で 30 分攪拌した。得られた反応溶液を過剰のメタノールにあげ析出した高分子を濾過し乾燥したところ、ポリマー 0.88 g を得た。得られたポリマーの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、PA-6 で表される構造中のアミド基の N 位のうち 24 モル % がメチル基に置換されたポリアミド（以下 PA-32 と称する）であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-32 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $5.63 \times 10^3$  及び  $8.47 \times 10^3$  であった。

### 実施例 3 3

アルゴンガス雰囲気下、水素化ナトリウム（油性、60%）110 mg（2.75 mmol）を DMSO 20 ml 中に分散させ、70℃で 1 時間攪拌し淡黄色の均一溶液を得た。室温に冷却した後、この溶液に実施例 6 で得られたポリアミド PA-6、0.86 g を加えて溶解させ、更に室温にて 4 時間攪拌した。次に、ヨードメタン 0.5 ml（8.03 mmol）を加え、室温にて更に 15 時間攪拌し、この溶液を過剰のメタノールにあげ析出した高分子を濾過し乾燥したところ、ポリマー 0.69 g を得た。得られたポリマーの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、PA-6 で表される構造中のアミド基の N 位のうち 37 モル % がメチル基に置換されたポリアミド（以下、PA-33 と称する）であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-33 の数平均分子

量及び重量平均分子量はそれぞれ  $6.21 \times 10^3$  及び  $9.34 \times 10^3$  であった。

参考例 4



2-アミノトルエン 4.788 g (44.68 mmol) を NMP 14 mL に溶解し、氷浴にて冷却した。ここへ 3,5-ジニトロ安息香酸クロリド 10.396 g (45.10 mmol) の NMP 30 mL 溶液を 20 分かけて滴下し、更に室温に戻しながら 1 時間攪拌した。この溶液を水 500 mL に投入し、生じた沈殿を回収、十分に水洗した。クロロホルム/THF 混合溶媒で再結晶精製したところ、上記構造式 5 で表される 3,5-ジニトロ-2'-メチルベンズアニリド 10.20 g を黄色針状結晶として得た (収率: 75.8%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3256, 3104, 1649 (s), 1586 (w), 1537 (s), 1491 (w), 1456, 1343 (s), 1312, 1275, 1165 (w), 1076, 914, 762, 729, 706.

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (500MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 2.26 (3H, s), 7.25 (2H, m), 7.34 (2H, m), 9.02 (1H, t,  $J=2.0\text{Hz}$ ), 9.17 (2H, d,  $J=1.9\text{Hz}$ ), 10.61 (1H, s).

元素分析結果: (分子式:  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ 、分子量: 301.25)

計算値 (%): C:55.81, H:3.69, N:13.94.

実測値 (%): C:55.94, H:3.53, N:13.83.

上記の反応で得られた 3,5-ジニトロ-2'-メチルベンズアニリド 7.00 g (23.3 mmol) をエタノール 200 mL および THF 150 mL の混合溶媒に溶解し、そこへ 5% Pd-カーボン粉末 0.938 g を分散させた。 $-78^\circ\text{C}$  で十分に減圧脱気した後、系内を水素ガスで置換し温度を室温まで上げて 17 時間攪拌した。セライトを用いて触媒を除去した後、溶液を濃縮して析出した沈殿を酢酸エチル中に分散させて洗浄し濾別したところ、上記構造式 (III)

で表される 3, 5-ジアミノ-2'-メチルベンズアニリド 5.52 g を白色粉末として得た (収率: 98.4%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3455, 3401, 3328 (s), 3237 (br), 2924 (s), 2855, 1634 (s), 1593 (s), 1512 (s), 1491 (s), 1368, 1273, 1198, 1117 (w), 992 (w), 839, 758, 683, 610.

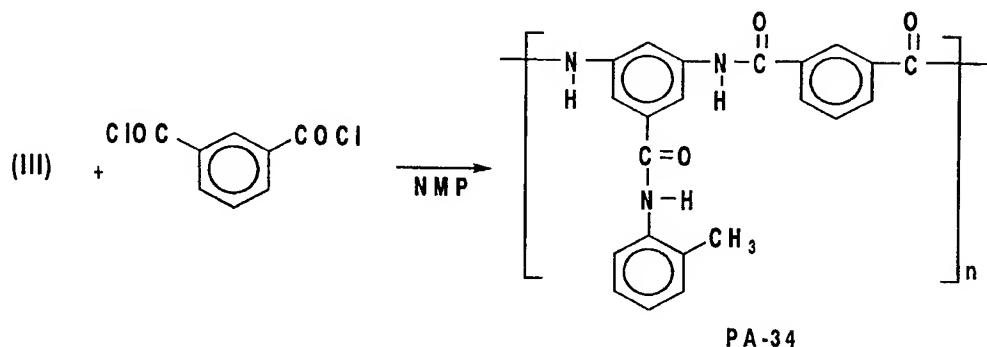
$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (500MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 2.21 (3H, s), 4.91 (2H, s), 5.99 (1H, t,  $J=1.9\text{Hz}$ ), 6.33 (2H, d,  $J=1.9\text{Hz}$ ), 7.11 (1H, m), 7.18 (1H, m), 7.23 (1H, d,  $J=7.4\text{Hz}$ ), 7.32 (1H, d,  $J=7.3\text{Hz}$ ), 9.40 (1H, s).

元素分析結果: (分子式:  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ 、分子量: 241.29)

計算値 (%): C:69.68, H:6.28, N:17.41.

実測値 (%): C:69.69, H:6.41, N:16.99.

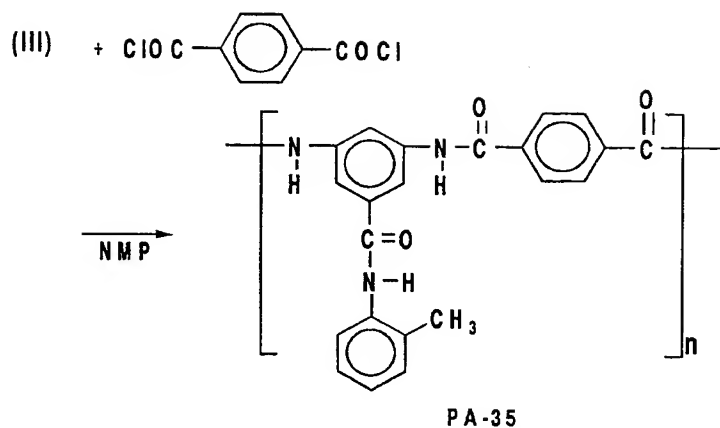
#### 実施例 34



アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 1.02 g (5.0 mmol) と参考例 4 で得られた化合物 (III) で表される 3, 5-ジアミノ-2'-メチルベンズアニリド 1.20 g (5.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^\circ\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 4 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 17 ml を加えて希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式 PA-34 で表されるポリアミド 2.11 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-34 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $2.43 \times 10^4$  及び  $4.45 \times 10^4$  であった。

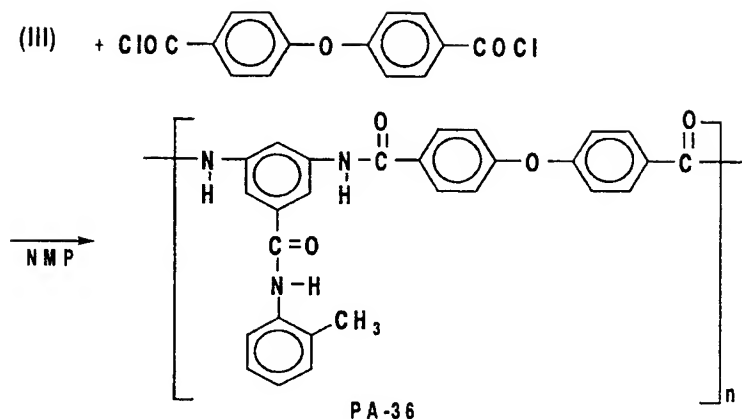


## 実施例 3 5



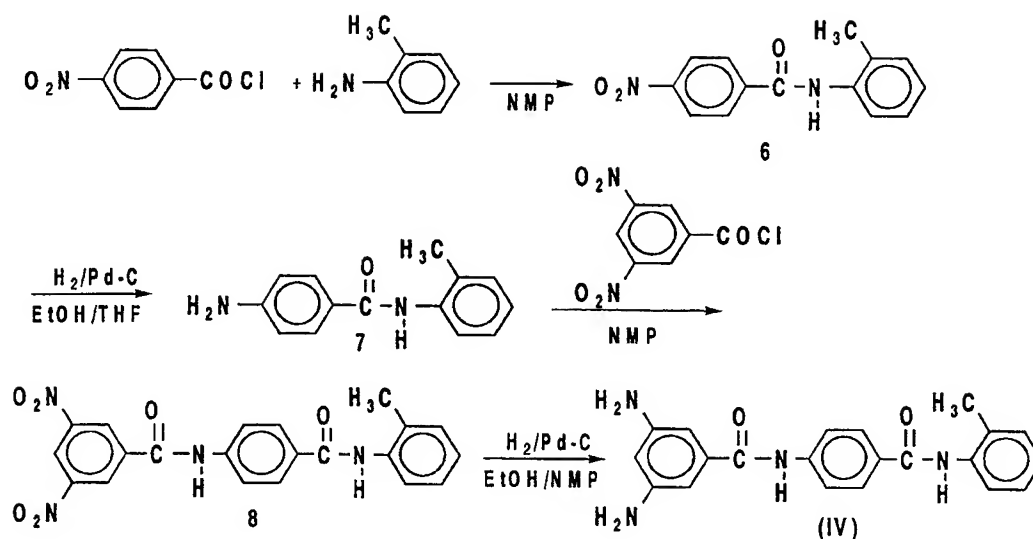
アルゴンガス雰囲気下、テレフタル酸ジクロライド 1.02 g (5.0 mmol) と参考例 4 で得られた化合物 (III) で表される 3,5-ジアミノ-2'-メチルベンズアニリド 1.20 g (5.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 1 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 17 ml を加えて希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式 PA-35 で表されるポリアミド 2.15 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-35 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.57 \times 10^4$  及び  $3.63 \times 10^4$  であった。

## 実施例 3 6



アルゴンガス雰囲気下、4, 4'-ジ(クロロカルボニル)ジフェニルエーテル 1.48 g (5.0 mmol) と参考例 4 で得られた化合物 (III) で表される 3, 5-ジアミノ-2'-メチルベンズアニリド 1.20 g (5.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mmol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 1 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 19 ml を加えて希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式 PA-36 で表されるポリアミド 2.63 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-36 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $2.24 \times 10^4$  及び  $4.28 \times 10^4$  であった。

## 参考例 5



2-アミノトルエン 1.743 g (16.10 mmol) を NMP 6 mL に溶解し、氷浴にて冷却した。ここへ 4-ニトロ安息香酸クロリド 3.019 g (16.27 mmol) の NMP 10 mL 溶液を 5 分かけて滴下し、更に室温に戻しながら 30 分間攪拌した。この溶液を水 500 mL に投入し、生じた沈殿を回収、充分に水洗した。乾燥後シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）で精製し、更にクロロホルム／ヘキサン混合溶媒で再結晶精製したところ、上記構造式 6 で表される 4-ニトロ-2'-メチルベンズアニリド 3.604 g を淡黄色針状結晶として得た（収率：87.4%）。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3304, 1649, 1603 (w), 1586 (w), 1520 (s), 1454, 1343, 1308, 1109 (w), 856 (w), 841 (w), 758, 710 (w).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (250MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 2.35 (3H, s), 7.18 (1H, m), 7.29 (2H, m), 7.7 (1H, bs), 7.9 (1H, bd), 8.05 (2H, d), 8.36 (2H, d).

上記の反応で得られた 4-ニトロ-2'-メチルベンズアニリド 3.00 g (11.7 mmol) をエタノール 20 mL および THF 20 mL の混合溶媒に溶解し、そこへ 5% Pd-カーボン粉末 0.25 g を分散させた。-78℃で充分に減圧脱気した後、系内を水素ガスで置換し温度を室温まで上げて 18 時間攪拌した。セライトを用いて触媒を除去した後、溶液を濃縮したところ、上記構造

式7で表される4-アミノ-2'-メチルベンズアニリド2.51gを淡褐色固体として得た(収率:95.5%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3476 (w), 3349, 3289 (w), 1624 (s), 1603, 1568 (w), 1526 (w), 1501 (s), 1453 (w), 1292, 1271, 1182, 843 (w), 747, 588 (w).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (250MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 2.33 (3H, s), 4.03 (2H, bs), 6.71 (2H, d), 7.1 (1H, m), 7.2 (2H, m), 7.6 (1H, bs), 7.72 (2H, d), 7.95 (1H, d).

上記の反応で得られた4-アミノ-2'-メチルベンズアニリド4.76g (21.0mmol)をNMP 20mLに溶解し、氷浴にて冷却した。ここへ3,5-ジニトロ安息香酸クロリド4.86g (21.1mmol)のNMP 10mL溶液を滴下した。室温に戻しながら30分間攪拌した後、氷水800mLに溶液を投入した。沈殿物を濾取し水洗した後、重曹水600mLに分散した。再び沈殿を濾取し十分に水洗した。この沈殿をNMP 50mLとエタノール150mLの混合溶媒中に分散させ80℃で加熱洗浄して濾別したところ、上記構造式8で表される3,5-ジニトロ-4'-[N-(2-メチルフェニル)カルバモイル]ベンズアニリド7.30gを白色粉末として得た(収率:82.3%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3461, 3308, 3090 (w), 1684, 1651 (s), 1597, 1535 (s), 1454, 1400 (w), 1345, 1319, 1273, 1190 (w), 916 (w), 858 (w), 764, 731, 588 (w).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (500MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 2.26 (3H, s), 7.12 (1H, m), 7.22 (1H, m), 7.28 (1H, d,  $J=7.3\text{Hz}$ ), 7.36 (1H, d,  $J=7.3\text{Hz}$ ), 7.95 (2H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 8.05 (2H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 9.04 (1H, t,  $J=2.1\text{Hz}$ ), 9.21 (2H, d,  $J=2.0\text{Hz}$ ), 9.84 (1H, s), 11.07 (1H, s).

元素分析結果: (分子式:  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$ 、分子量: 420.38)

計算値(%); C:59.99, H:3.84, N:13.32.

実測値(%); C:59.85, H:3.73, N:13.27.

上記の反応で得られた3,5-ジニトロ-4'-[N-(2-メチルフェニル)カルバモイル]ベンズアニリド5.00g (11.9mmol)をエタノール100mLおよびNMP 200mLの混合溶媒に溶解し、そこへ5%Pd-カーボン粉末0.500gを分散させた。-78℃で十分に減圧脱気した後、系内

を水素ガスで置換し温度を室温まで上げて6時間攪拌した。セライトを用いて触媒を除去した後、減圧下溶液を留去して生じた沈殿を酢酸エチル50mLとエタノール150mLの混合溶媒中に分散させて洗浄し濾別したところ、上記構造式(IV)で表される3, 5-ジアミノ-4'-[N-(2-メチルフェニル)カルバモイル]ベンズアニリド4.03gを白色粉末として得た(収率: 94.0%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3410, 3324 (br), 3218, 1645 (s), 1591 (s), 1518 (s), 1460, 1402, 1362, 1318, 1252, 1192 (w), 853, 750, 689 (w).

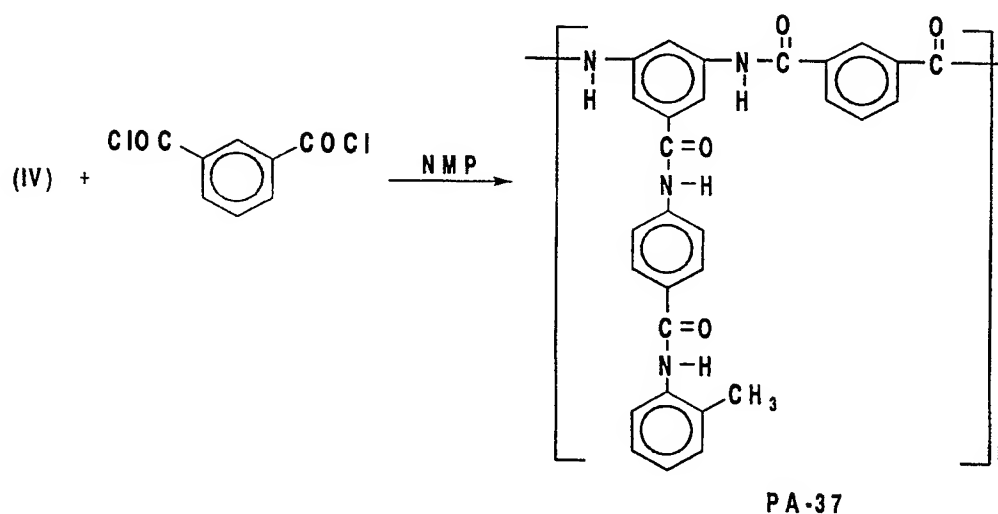
$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (500MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 2.24 (3H, s), 4.95 (4H, s), 6.02 (1H, t,  $J=1.9\text{Hz}$ ), 6.32 (2H, d,  $J=1.9\text{Hz}$ ), 7.15 (1H, m), 7.21 (1H, m), 7.26 (1H, d,  $J=7.2\text{Hz}$ ), 7.34 (1H, d,  $J=7.3\text{Hz}$ ), 7.89 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 7.95 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 9.72 (1H, s), 10.19 (1H, s).

元素分析結果: (分子式:  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ , 分子量: 360.41)

計算値(%): C:69.98, H:5.59, N:15.54.

実測値(%): C:69.47, H:5.66, N:15.36.

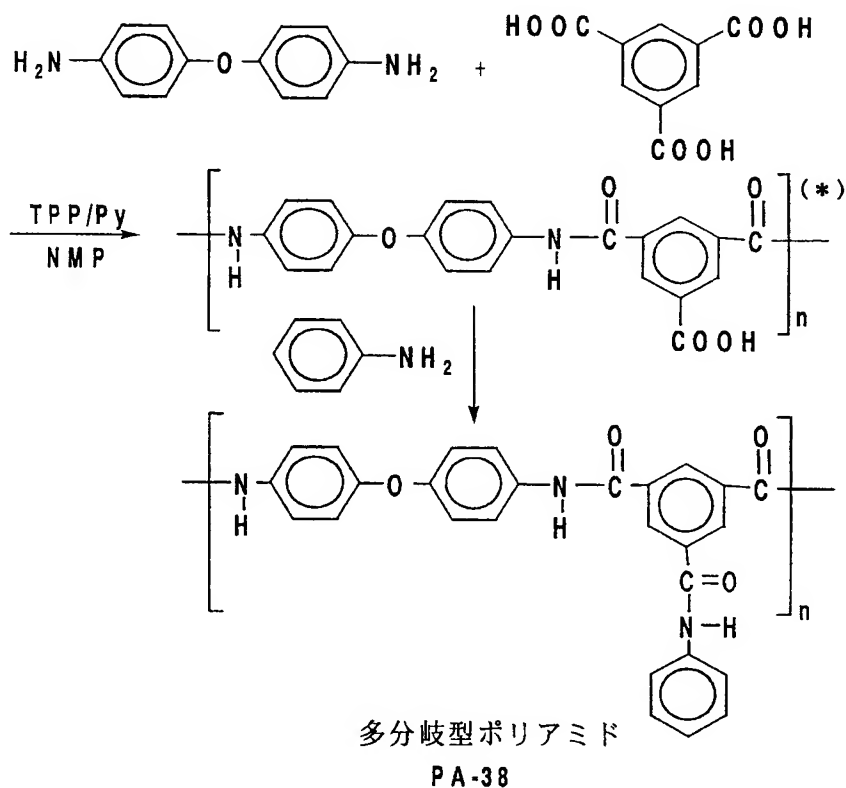
実施例 37



アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド1.02g (5.0mmol)と参考例5で得られた化合物(IV)で表される3, 5-ジアミノ-4'-[N-(2-メチルフェニル)カルバモイル]ベンズアニリド1.80g (5.

0 mmol) をそれぞれ 1.0 mmol/l の濃度となるように NMP に溶解し、  
 -78℃ の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を  
 融解させ、室温にて後 4 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 21.0 ml  
 を加えて希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥し  
 た。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式 PA-37 で表さ  
 れるポリアミド 1.24 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで  
 求めた PA-37 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $5.44 \times 10^3$   
 及び  $9.69 \times 10^3$  であった。

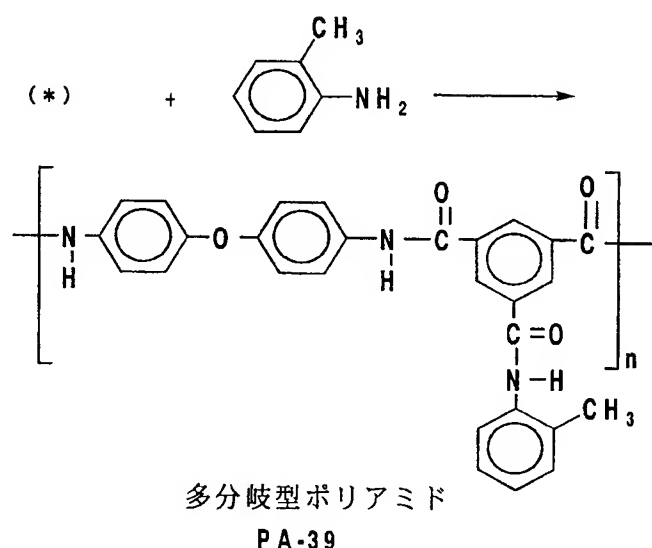
### 実施例 38



アルゴンガス雰囲気下、トリメシン酸 1.05 g (5.0 mmol) と 4,4'-  
 ジアミノジフェニルエーテル 1.00 g (5.0 mmol) を NMP 50 ml  
 に溶解し、この溶液に Py 6.0 ml 及び TPP 8.0 ml を加え、80℃ に  
 加熱した後 4 時間攪拌した。この操作により上記構造式で表されるポリアミド  
 (\*) (構造式は便宜上 (\*) のように表記したが、実際には多分岐構造を有し

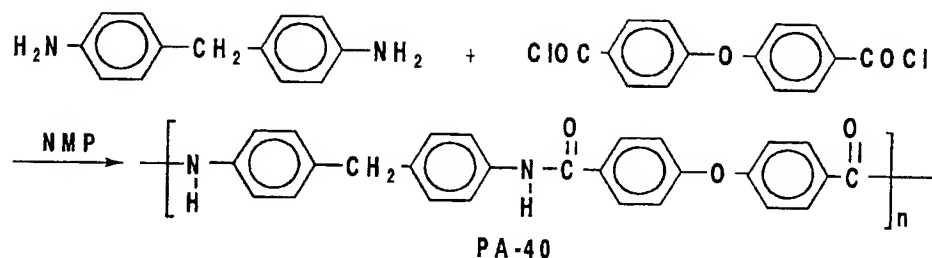
ている) が得られる。次いで、反応溶液にアニリン 0.5 g を加え、更に 80℃ で 13 時間攪拌した。得られた反応溶液を過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-38 (構造式は便宜上このように表記したが、実際には多分岐構造を有している) で表される多分岐型ポリアミド 2.15 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-38 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.94 \times 10^4$  及び  $1.96 \times 10^5$  であった。

### 実施例 39



実施例 38 と同様な手法で得られた分岐状ポリアミド (\*) の反応溶液に *o*-トリジン 0.6 g を加え、80℃ で 14 時間攪拌した。得られた反応溶液を過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-39 (構造式は便宜上このように表記したが、実際には分岐状構造を有している) で表される多分岐型ポリアミド 2.07 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-39 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.51 \times 10^4$  及び  $1.02 \times 10^5$  であった。

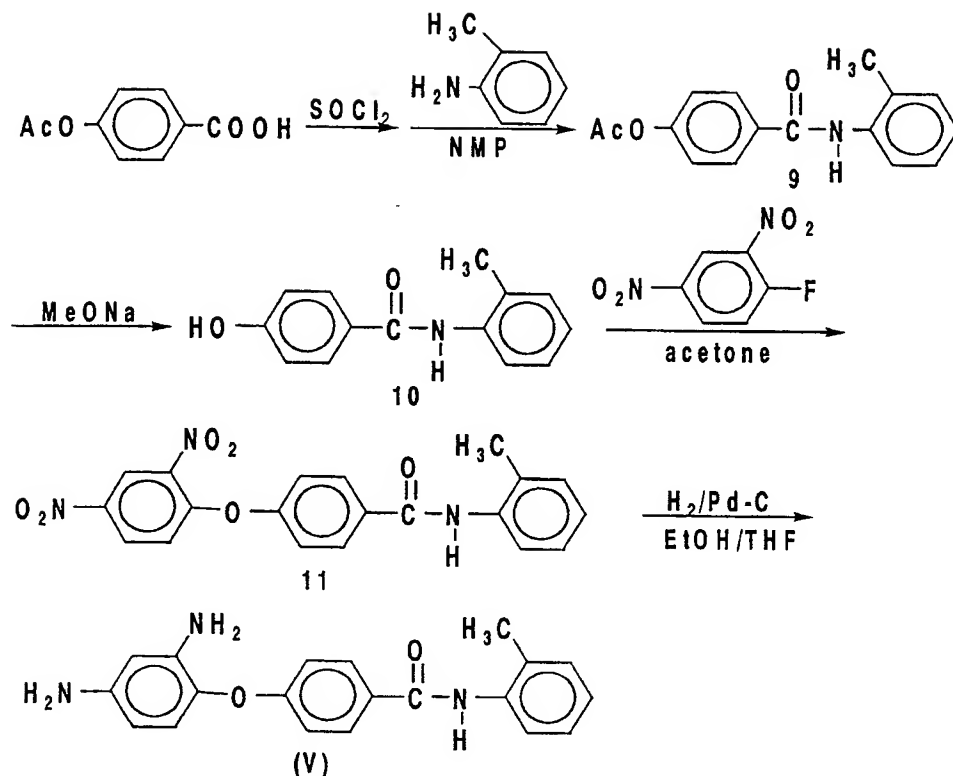
## 実施例 40



アルゴンガス雰囲気下、4, 4'-ジ(クロロカルボニル)ジフェニルエーテル 2.95 g (10.0 mmol) と 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 1.98 g (10.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、-78℃ の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 4 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 37 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-41 で表されるポリアミド 4.68 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-41 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.62 \times 10^4$  及び  $3.77 \times 10^4$  であった。



## 参考例 6



4-アセトキシ安息香酸 3.000 g (16.65 mmol) および塩化チオニル 5 mL を混合し、DMF 1 滴を加えて 50℃ で 2 時間攪拌した。減圧下塩化チオニルを溜去した後、氷冷下 NMP 5 mL を加えた。2-アミノトルエン 1.784 g (16.65 mmol) を加えて氷冷のまま 10 分間攪拌した後、溶液を 400 mL の氷水に投入した。生じた沈殿を充分水洗したところ、上記構造式 9 で表される 4-アセトキシ-2'-メチルベンズアニリド 3.634 g を無色固体として得た (収率: 81.04%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3285, 1759, 1649 (s), 1603 (w), 1586 (w), 1524, 1505, 1456, 1370 (w), 1314, 1202 (s), 1169, 1019 (w), 914 (w), 750 (w), 685 (w).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 2.36 (3H, s), 2.37 (3H, s), 7.15 (1H, m), 7.2-7.3 (4H, m), 7.63 (1H, bs), 7.93-7.96 (3H, m).

上記の反応で得られた 4-アセトキシ-2'-メチルベンズアニリド 3.625 g (13.46 mmol) をアセトン 30 mL およびメタノール 10 mL の混

合溶媒に溶解し0℃に冷却した。ここへナトリウムメトキシドのメタノール溶液(1mol/l)15mLを滴下した。1N塩酸で弱酸性化した後、溶媒を溜去した。析出物を十分に水洗後、乾燥したところ、上記構造式10で表される4-ヒドロキシ-2'-メチルベンズアニリド1.592gを無色固体として得た(収率:52.04%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3264 (bs), 1620 (s), 1599 (s), 1576, 1537, 1505, 1441, 1377 (w), 1312, 1273 (s), 1229, 1173, 1111 (w), 847 (w), 750, 588 (w).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 2.35 (3H, s), 6.96 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 7.1-7.3 (3H, m), 7.6 (1H, d), 7.95 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 8.83 (1H, bs), 8.95 (1H, s).

上記の反応で得られた4-ヒドロキシ-2'-メチルベンズアニリド0.990g(4.356mmol)および2,4-ジニトロフルオロベンゼン0.811g(4.358mmol)をアセトン20mLに溶解した。ここへ炭酸カリウム0.6g(4.3mmol)を加えて、還流温度で1時間攪拌した。反応溶液をろ過し、濾物を十分にアセトンで洗浄した。濾液を濃縮しカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)で精製したところ、上記構造式11で表される4-(2,4-ジニトロフェノキシ)-2'-メチルベンズアニリド1.553gを淡黄色固体として得た(収率:90.63%)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3281 (w), 3086 (s), 1649 (s), 1603, 1526 (s), 1458 (w), 1372, 1356, 1318 (w), 1281, 1198 (w), 909 (w), 866 (w), 837 (w), 743 (w), 503 (w).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (250 MHz, Acetone- $d_6$ , ppm): 2.37 (3H, s), 7.13-7.32 (3H, m), 7.4-7.5 (3H, m), 7.60 (1H, d,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 8.22 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 8.58 (1H, d,  $J=2.8, 9.0\text{Hz}$ ), 8.94 (1H, d,  $J=2.8\text{Hz}$ ), 9.16 (1H, bs).

4-(2,4-ジニトロフェノキシ)-2'-メチルベンズアニリド1.55g(3.90mmol)をTHF70mLおよびエタノール30mLの混合溶媒に溶解し、ここへ5%Pd-カーボン粉末0.166gを加えた。-78℃で十分に減圧脱気した後、系内を水素ガスで置換し温度を室温まで上げて15時間攪拌した。セライトを用いて触媒を除去した後、溶液を濃縮したところ、上記構造

式 (V) で表される 4 - ( 2 , 4 - ジアミノフェノキシ ) - 2 ' - メチルベンズアニリド 1 . 2 6 g を淡褐色固体として得た ( 収率 : 9 6 . 7 % ) 。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3349 (br), 2955 (w), 1626 (s), 1605 (s), 1499 (s), 1456, 1314 (w), 1231 (s), 1167, 851, 754, 596 (w).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 2.14 (3H, s), 4.52 (2H, bs), 4.68 (2H, bs), 5.78 (1H, dd,  $J=2.5, 8.4\text{Hz}$ ), 5.99 (1H, d,  $J=2.5\text{Hz}$ ), 6.50 (1H, d,  $J=8.4\text{Hz}$ ), 6.84 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 7.05-7.26 (4H, m), 7.86 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 9.64 (1H, s).

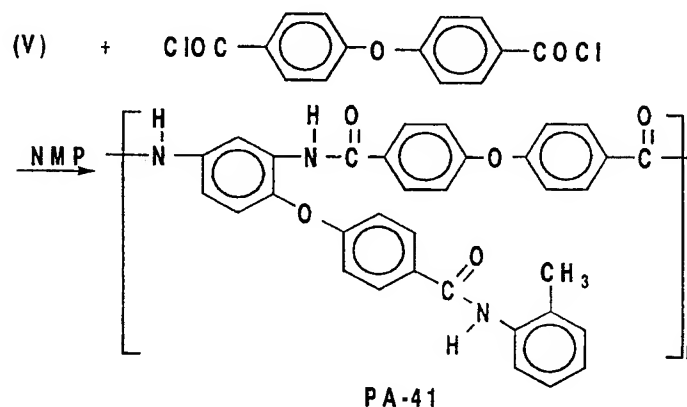
EI-MS ( $m/z$ ): 333 ( $\text{M}^+$ ), 227 ( $\text{M} - \text{toluylamino}$ ) $^+$ , 199 ( $\text{M} - \text{CONHC}_7\text{H}_7$ ) $^+$ , 123 (2,4-Diaminophenoxy) $^+$ , 106 (toluylanilino) $^+$ .

元素分析結果: (分子式:  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ , 分子量: 333.39)

計算値 (%): C:72.05, H:5.74, N:12.60.

実測値 (%): C:71.78, H:6.14, N:11.62.

実施例 4 1



アルゴンガス雰囲気下、4, 4' - ジ ( クロロカルボニル ) ジフェニルエーテル 1 . 4 8 g ( 5 . 0 mmol ) と参考例 6 で得られた化合物 (V) で表される 4 - ( 2 , 4 - ジアミノフェノキシ ) - 2 ' - メチルベンズアニリド 1 . 6 7 g ( 5 . 0 mmol ) をそれぞれ 1 . 0 mmol / l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 1 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 2 4 ml を加えて希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥し

た。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ上記構造式PA-41で表されるポリアミド2.84gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-41の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.02 \times 10^4$ 及び $1.92 \times 10^4$ であった。

#### 実施例42

アルゴンガス雰囲気下、水素化ナトリウム（油性、60%）36.3mg（0.91mmol）をDMSO12ml中に分散させ、70℃で1時間攪拌し淡黄色の均一溶液を得た。室温に冷却した後、この溶液に実施例1で得られたポリアミドPA-1、0.60gを加えて溶解させ更に室温にて4時間攪拌した。次に、ヨードエタン0.52g（3.33mmol）を加え室温にて更に2時間攪拌し、この溶液を過剰のメタノールにあげ析出した高分子を濾過し乾燥したところ、ポリマー0.57gを得た。得られたポリマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、PA-1で表される構造中のアミド基のN位のうち27モル%がエチル基に置換されたポリアミド（以下、PA-42と称する）であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-42の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.36 \times 10^4$ 及び $2.66 \times 10^4$ であった。

#### 実施例43

アルゴンガス雰囲気下、水素化ナトリウム（油性、60%）48.4mg（1.21mmol）をDMSO10ml中に分散させ、70℃で1時間攪拌し淡黄色の均一溶液を得た。室温に冷却した後、この溶液に実施例1で得られたポリアミドPA-1、0.50gを加えて溶解させ更に室温にて4時間攪拌した。次に、2-ヨードプロパン0.57g（3.35mmol）を加え50℃にて更に4時間攪拌し、この溶液を過剰のメタノールにあげ析出した高分子を濾過し乾燥したところ、ポリマー0.53gを得た。得られたポリマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、PA-1で表される構造中のアミド基のN位のうち7.8モル%がイソプロピル基に置換されたポリアミド（以下、PA-43と称する）であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-43の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.45 \times 10^4$ 及び $3.04 \times 10^4$ であった。

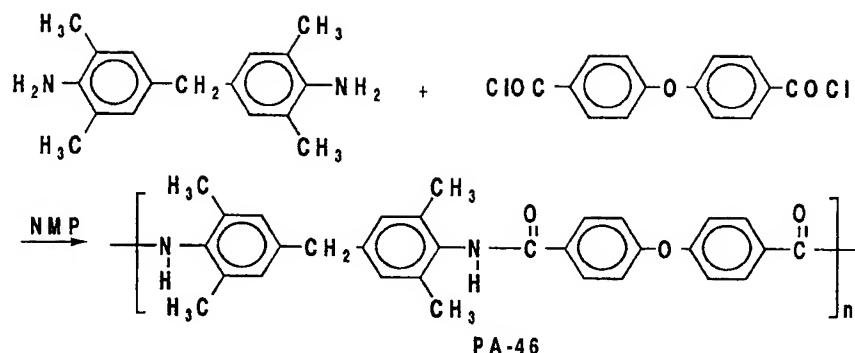
## 実施例 4 4

アルゴンガス雰囲気下、水素化ナトリウム（油性、60%）36.3mg（0.91mmol）をDMSO 12ml中に分散させ、70℃で1時間攪拌し淡黄色の均一溶液を得た。室温に冷却した後、この溶液に実施例1で得られたポリアミドPA-1、0.60gを加えて溶解させ更に室温にて4時間攪拌した。次に、アリルブロミド0.44g（3.63mmol）を加え室温にて更に2時間攪拌し、この溶液を過剰のメタノールにあげ析出した高分子を濾過し乾燥したところ、ポリマー0.58gを得た。得られたポリマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、PA-1で表される構造中のアミド基のN位のうち23モル%がアリル基に置換されたポリアミド（以下、PA-44と称する）であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-44の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.66 \times 10^4$ 及び $3.40 \times 10^4$ であった。

## 実施例 4 5

アルゴンガス雰囲気下、水素化ナトリウム（油性、60%）36.3mg（0.91mmol）をDMSO 12ml中に分散させ、70℃で1時間攪拌し淡黄色の均一溶液を得た。室温に冷却した後、この溶液に実施例1で得られたポリアミドPA-1、0.60gを加えて溶解させ更に室温にて4時間攪拌した。次に、ベンジルブロミド0.62g（3.63mmol）を加え室温にて更に2時間攪拌し、この溶液を過剰のメタノールにあげ析出した高分子を濾過し乾燥したところ、ポリマー0.64gを得た。得られたポリマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、PA-1で表される構造中のアミド基のN位のうち23モル%がベンジル基に置換されたポリアミド（以下、PA-45と称する）であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-45の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.60 \times 10^4$ 及び $3.26 \times 10^4$ であった。

## 実施例 4 6



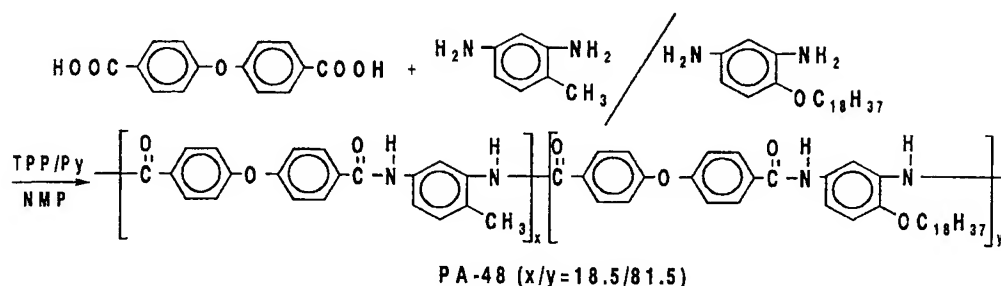
アルゴンガス雰囲気下、4, 4'-ジ(クロロカルボニル)ジフェニルエーテル 1.48 g (5.0 mmol) と 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 1.57 g (5.0 mmol) をそれぞれ 1.0 mol/l の濃度となるように NMP に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  の温度で混合し凍結させた。次に、室温までゆっくりと加温して溶液を融解させ、室温にて 4 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 38 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-46 で表されるポリアミド 2.68 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-46 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.43 \times 10^4$  及び  $2.49 \times 10^4$  であった。

## 実施例 4 7

アルゴンガス雰囲気下、水素化ナトリウム（油性、60%）36.3 mg (0.91 mmol) を DMSO 12 ml 中に分散させ、 $70^{\circ}\text{C}$  で 1 時間攪拌し淡黄色の均一溶液を得た。室温に冷却した後、この溶液に実施例 1 で得られたポリアミド PA-1、0.60 g を加えて溶解させ更に室温にて 4 時間攪拌した。次に、1-ヨードヘキサデカン 1.28 g (3.63 mmol) を加え室温にて更に 4 時間攪拌し、この溶液を過剰のメタノール／ヘキサン混合溶媒にあげ析出した高分子を濾過し乾燥したところ、ポリマー 0.59 g を得た。得られたポリマーの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、PA-1 で表される構造中のアミド基の N 位のうち 19 モル% がヘキサデシル基に置換されたポリアミド（以下、PA-47 と称する）であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求め

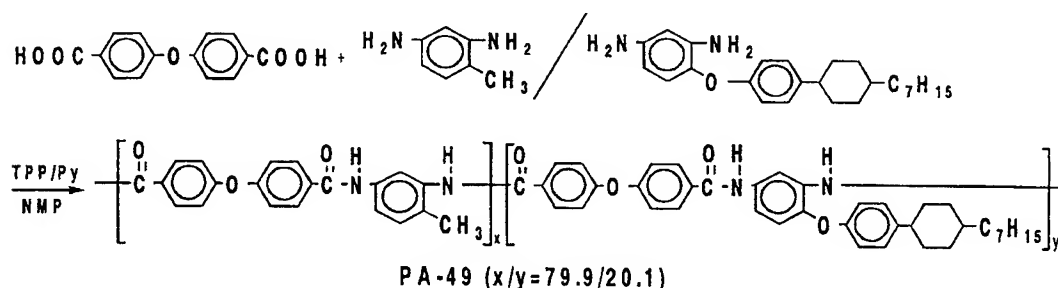
た PA-47 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.59 \times 10^4$  及び  $3.36 \times 10^4$  であった。

#### 実施例 48



アルゴンガス雰囲気下、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル 1.37 g (5.31 mmol)、1-オクタドデシルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン 0.40 (1.06 mmol) 及び 4-メチル-m-フェニレンジアミン 0.52 g (4.25 mmol) を NMP 6.00 ml に溶解し、この溶液に Py 1.30 ml 及び TPP 4.20 ml を加え、100℃ に加熱した後 17 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 10 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PA-48 で表されるポリアミド 2.04 g を得た。PA-48 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、 $x/y$  共重合比は 81.5/18.5 であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PA-48 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $9.30 \times 10^3$  及び  $2.02 \times 10^4$  であった。

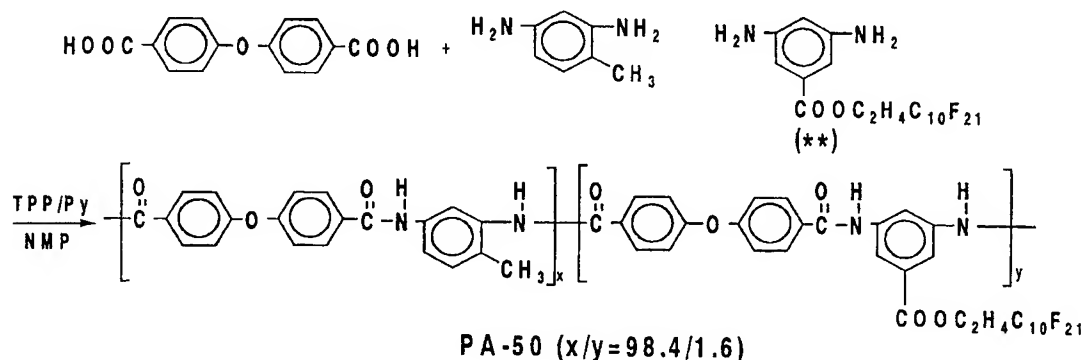
#### 実施例 49



アルゴンガス雰囲気下、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル 1.36

g (5.26 mmol)、4-(4-トランス-n-ヘプチルシクロヘキシルフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン0.40 (1.05 mmol) 及び4-メチル-m-フェニレンジアミン0.51 g (4.20 mmol) をNMP 6.00 ml に溶解し、この溶液にPy 1.30 ml 及びTPP 4.20 ml を加え、100℃に加熱した後17時間攪拌した。得られた反応溶液をNMP 10 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PA-49で表されるポリアミド2.05 gを得た。PA-49の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、x/y共重合比は79.9/20.1であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-49の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $7.19 \times 10^3$ 及び $1.47 \times 10^4$ であった。

#### 実施例50

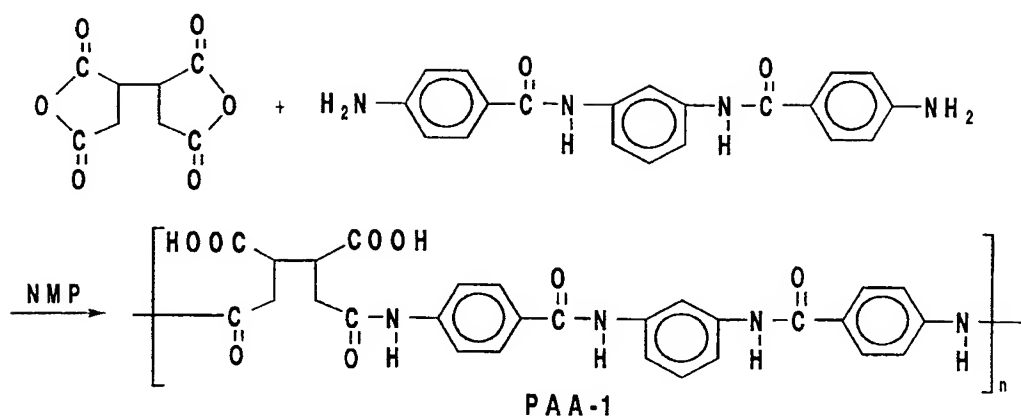


アルゴンガス雰囲気下、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル0.30 g (1.16 mmol)、4-メチル-m-フェニレンジアミン0.14 g (1.14 mmol)、及び上記ジアミン化合物(\*\*)0.012 g (0.02 mmol) をNMP 1.20 ml に溶解し、この溶液にPy 0.30 ml 及びTPP 0.90 ml を加え、100℃に加熱した後6時間攪拌した。得られた反応溶液をNMP 3 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PA-50で表されるポリアミド0.38 gを得た。PA-50の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、x/y共重合比は98.4/1.6であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPA-50の数平均分子量及び



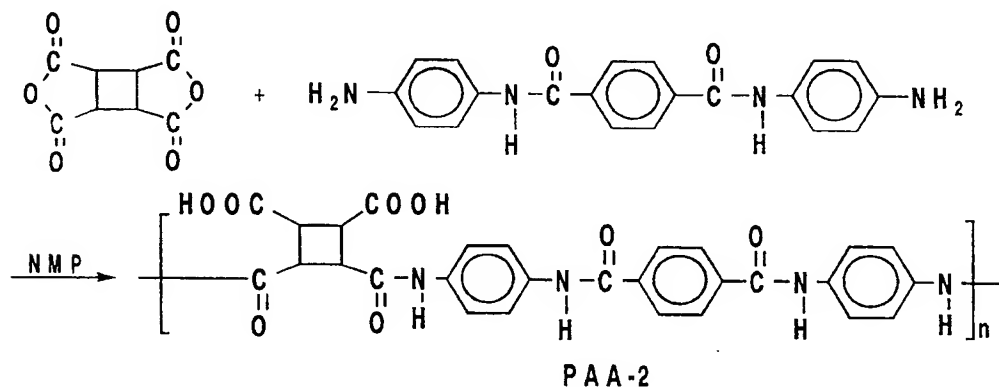
重量平均分子量はそれぞれ  $8.49 \times 10^3$  及び  $1.58 \times 10^4$  であった。

#### 実施例 5 1



窒素気流中、1,3-ジ〔4-アミノベンズアミド〕ベンゼン 1.04 g (3.0 mmol) と 1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物 0.59 g (3.0 mmol) を NMP 9.13 ml 中で、室温で 3 時間反応させて上記構造式で表されるポリアミド酸 PAA-1 を調製した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PAA-1 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $3.35 \times 10^3$  及び  $5.21 \times 10^3$  であった。

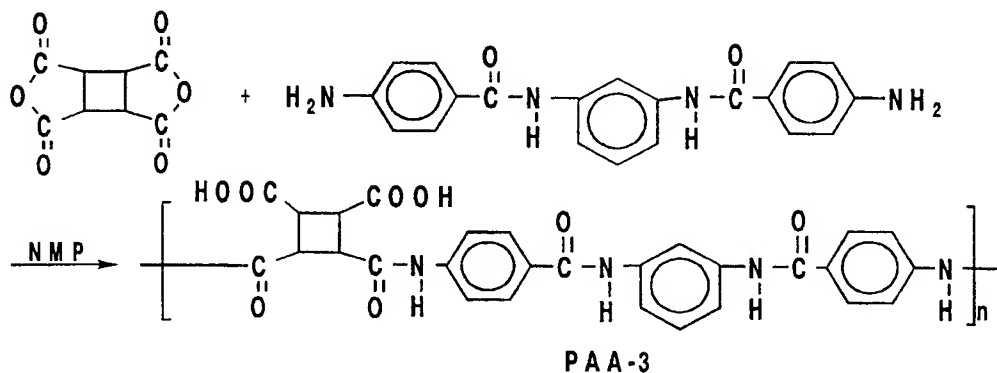
#### 実施例 5 2



窒素気流中、1,4-ジ〔(4-アミノフェニル)カルバモイル〕ベンゼン 3.46 g (10 mmol) と 1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (以下 CBDA と略す) 1.92 g (9.8 mmol) を NMP 30.62 ml 中で、室温で 6 時間反応させて上記構造式で表されるポリアミド酸 PAA-

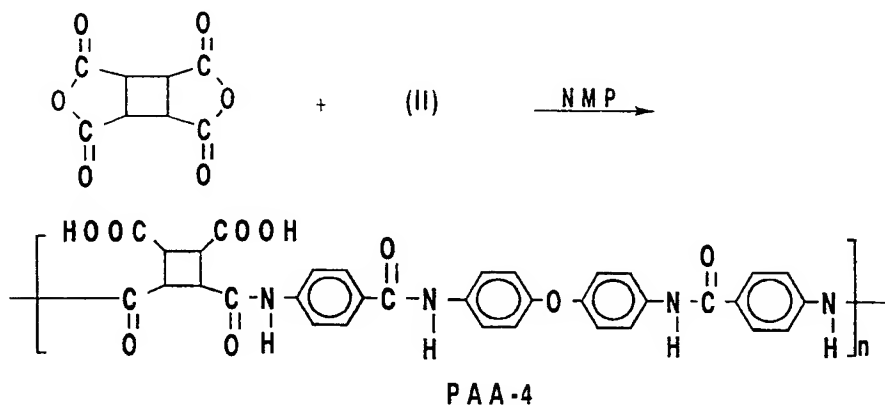
2を調製した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPAA-2の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $7.12 \times 10^3$ 及び $1.65 \times 10^4$ であった。

#### 実施例 5 3



窒素気流中、1,3-ジ[4-アミノベンズアミド]ベンゼン1.04g (3 mmol)とCBDA0.58g (2.94 mmol)をNMP9.16ml中で、室温で6時間反応させて上記構造式で表されるポリアミド酸PAA-3を調製した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPAA-3の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $3.13 \times 10^4$ 及び $5.45 \times 10^4$ であった。

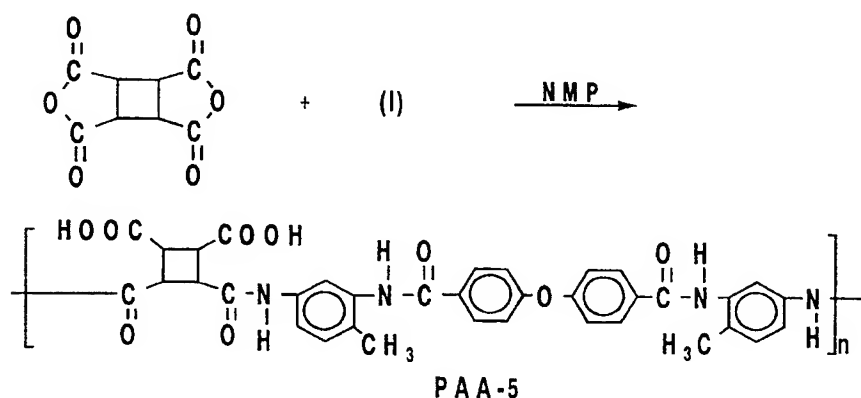
#### 実施例 5 4



窒素気流中、参考例3で得られた化合物(II)で表される4,4'-ジ(4-アミノベンズアミド)ジフェニルエーテル1.01g (2.3 mmol)とCBDA0.44g (2.25 mmol)をNMP8.00ml中で、室温で6時間

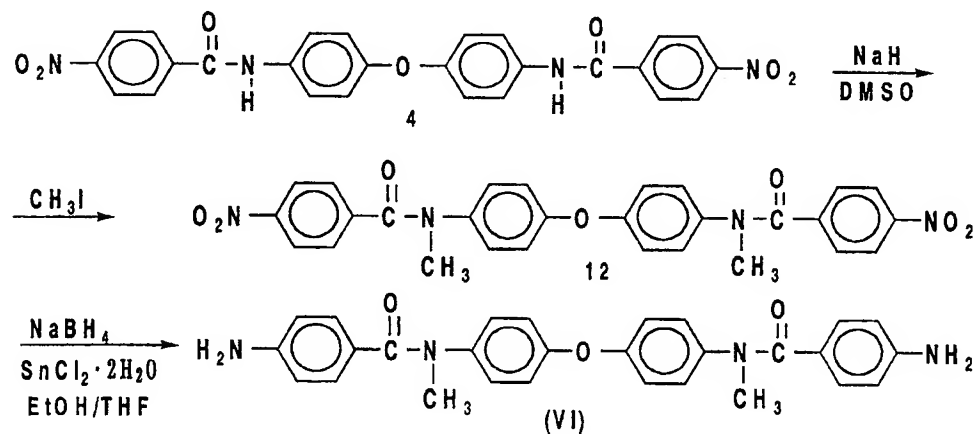
反応させて上記構造式で表されるポリアミド酸PAA-4を調製した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPAA-4の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.50 \times 10^4$ 及び $3.04 \times 10^4$ であった。

#### 実施例 55



窒素気流中、参考例 2 で得られた化合物 (I) で表される 4, 4'-ジ[*N*-(2-メチル-5-アミノフェニル)カルボニルアミノ]ジフェニルエーテル 0.98 g (2.1 mmol) と CBDA 0.40 g (2.06 mmol) を NMP 7.84 ml 中、室温で 6 時間反応させて上記構造式で表されるポリアミド酸 PAA-5 を調製した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PAA-5 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $6.64 \times 10^4$  及び  $1.08 \times 10^5$  であった。

#### 参考例 7



アルゴンガス雰囲気下、水素化ナトリウム（油性、60%）1.64 g（40 mmol）をDMSO 100 mL中に分散させ、70℃で1時間攪拌し淡黄色の均一溶液を得た。室温に冷却した後、この溶液に参考例3で得られたジニトロ化合物4、7.00 g（14.0 mmol）を加え室温にて4時間攪拌した。次に、ヨードメタン6.08 g（40 mmol）を加え室温にて更に18時間攪拌し、この溶液を200 mLの水にあげ、析出した沈殿を濾過し乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／酢酸エチル）で精製したところ、上記構造式12で表される4,4'-ジ（N-メチル-4-ニトロベンズアミド）ジフェニルエーテル3.56 gを淡黄色粉末として得た（収率：48.3%）。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (250MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 3.52 (6H, s), 6.82 (4H, d), 7.00 (4H, d), 7.48 (4H, d), 8.08 (4H, d).

上記の反応で得られた4,4'-ジ（N-メチル-4-ニトロベンズアミド）ジフェニルエーテル2.10 g（3.99 mmol）をエタノール50 mLおよびTHF 25 mLの混合溶媒に溶解し、そこへ二塩化錫・二水和物10.0 g（44.4 mmol）を加えた。混合物を65℃に加熱した後、水素化ホウ素ナトリウム378 mg（10 mmol）のエタノール50 mL溶液を滴下し4時間攪拌した。次に、反応液を300 mLの水にあげ10%水酸化ナトリウム水溶液を加えて中性にした後、得られた沈殿を濾取した。この沈殿にTHFを加え一晚還流させることにより可溶分を抽出し、THFを留去した後エタノールで洗浄したところ、上記構造式（VI）で表される4,4'-ジ（N-メチル-4-アミノベンズアミド）ジフェニルエーテル1.15 gを白色粉末として得た（収率：62.0%）。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3452, 3333, 3120, 2937, 1363, 1620, 1600.

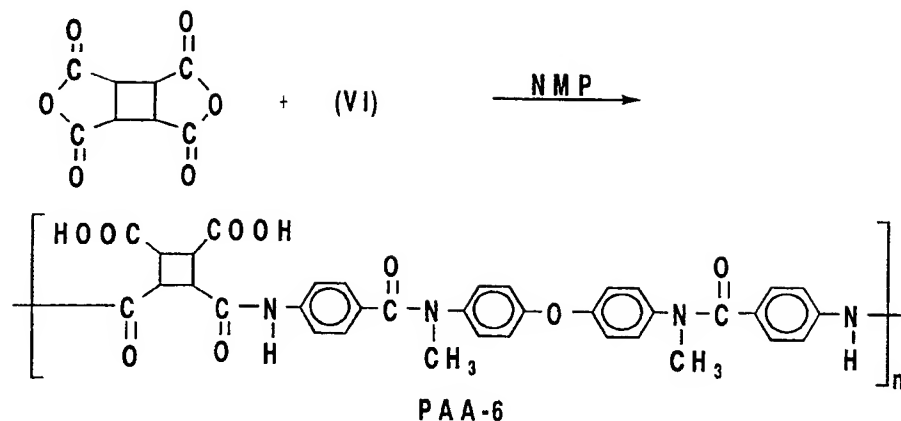
$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (250MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , ppm): 3.26 (6H, s), 5.40 (4H, bs), 6.30 (4H, d), 6.80 (4H, d), 6.94 (4H, d), 7.10 (4H, d).

元素分析結果：（分子式： $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$ 、分子量：466.53）

計算値（%）；C:72.08, H:5.62, N:12.00.

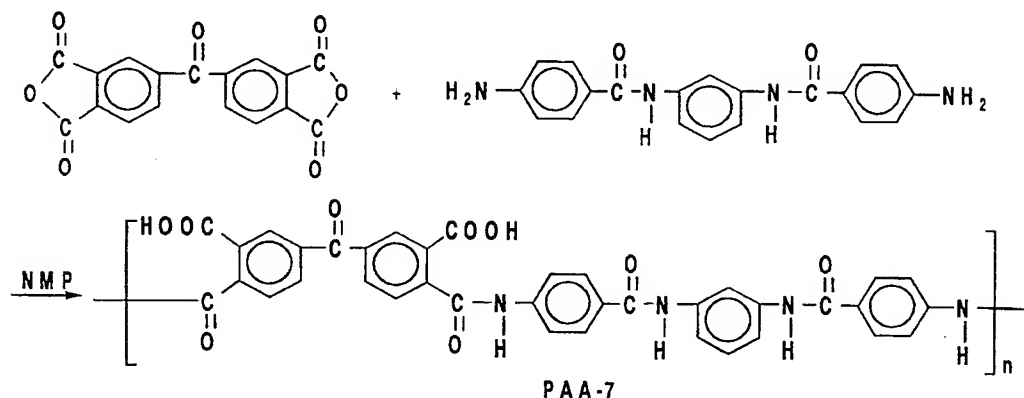
実測値（%）；C:71.60, H:5.65, N:11.76.

## 実施例 5 6



窒素気流中、参考例 7 で得られた化合物 (VI) で表される化合物 4, 4'-ジ(N-メチル-4-アミノベンズアミド) ジフェニルエーテル 0.66 g (1.5 mmol) と CBDA 0.29 g (1.47 mmol) を NMP 5.38 ml 中で、室温で 6 時間反応させて上記構造式で表されるポリアミド酸 PAA-6 を調製した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PAA-6 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $2.31 \times 10^4$  及び  $3.60 \times 10^5$  であった。

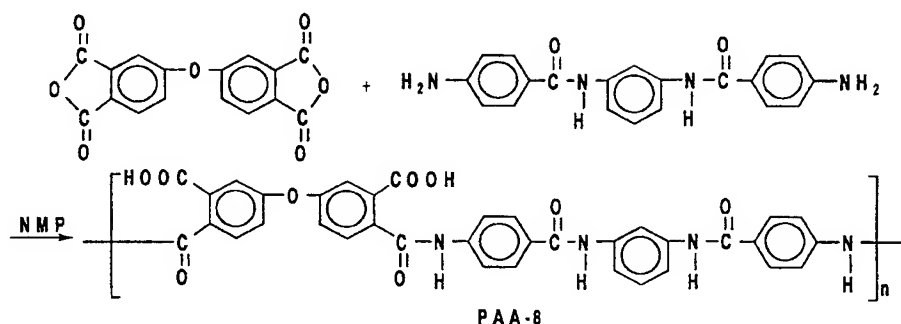
## 実施例 5 7



窒素気流中、1, 3-ジ[4-アミノベンズアミド] ベンゼン 1.04 g (3.0 mmol) と 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 0.96 g (2.97 mmol) を NMP 11.31 ml 中で、室温で 3 時間反応させて上記構造式で表されるポリアミド酸 PAA-7 を調製した。ゲルパーミ

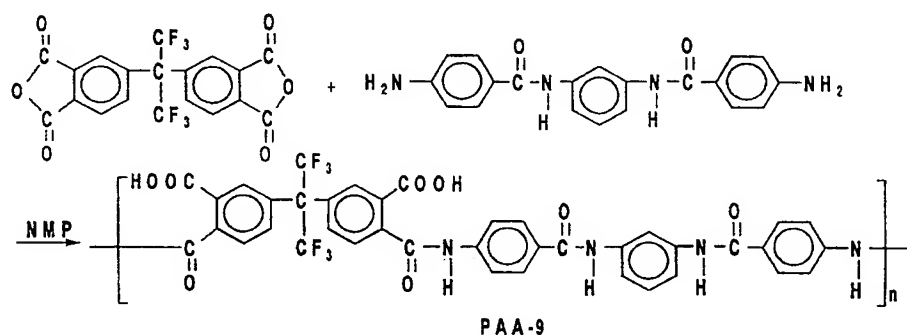
エーシオンクロマトグラフィーで求めたPAA-7の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.60 \times 10^4$ 及び $3.08 \times 10^4$ であった。

#### 実施例 58



窒素気流中、1,3-ジ[4-アミノベンズアミド]ベンゼン1.04g (3.0mmol)とビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物0.93g (3.0mmol)をNMP11.16ml中で、室温で3時間反応させて上記構造式で表されるポリアミド酸PAA-8を調製した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPAA-8の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.82 \times 10^4$ 及び $3.33 \times 10^4$ であった。

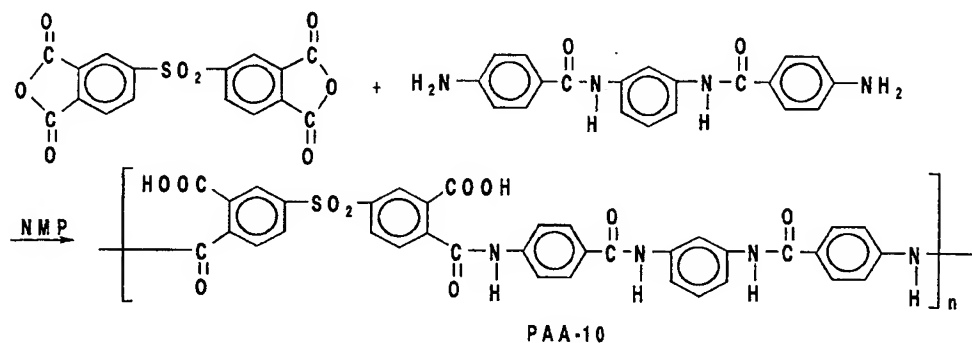
#### 実施例 59



窒素気流中、1,3-ジ[4-アミノベンズアミド]ベンゼン1.04g (3.0mmol)と1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物1.33g (3.0mmol)をNMP13.44ml中で、室温で3時間反応させて上記構造式で表されるポリアミド酸PAA-9を調製した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求

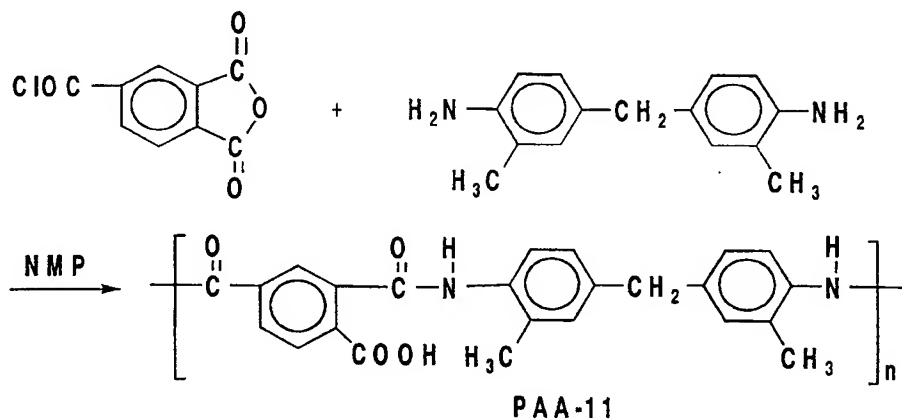
めたPAA-9の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $2.37 \times 10^4$ 及び $4.22 \times 10^4$ であった。

#### 実施例60



窒素気流中、1,3-ジ[4-アミノベンズアミド]ベンゼン1.04g (3.0mmol)とビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物1.07g (3.0mmol)をNMP11.98ml中で、室温で3時間反応させて上記構造式で表されるポリアミド酸PAA-10を調製した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPAA-10の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.81 \times 10^4$ 及び $3.40 \times 10^4$ であった。

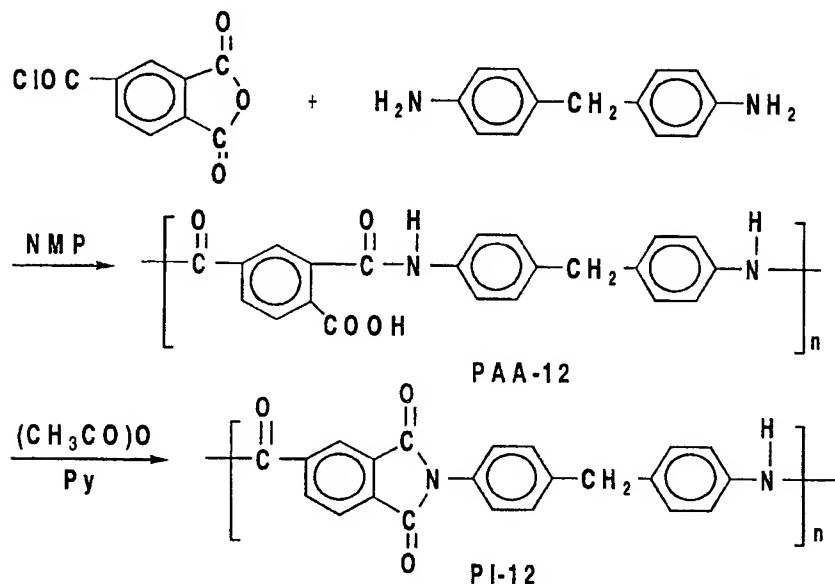
#### 実施例61



アルゴンガス雰囲気下、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン2.26g (10mmol)とトリメリット酸一無水物酸クロライド2.10g (10mmol)をNMP24.71mlに溶解し、100℃に加熱した後6時間攪拌した。得られた反応溶液をNMP45.6mlで希釈した後、過剰

のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PAA-11で表されるポリイミド3.88gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPAA-11の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $6.81 \times 10^3$ 及び $1.15 \times 10^4$ であった。

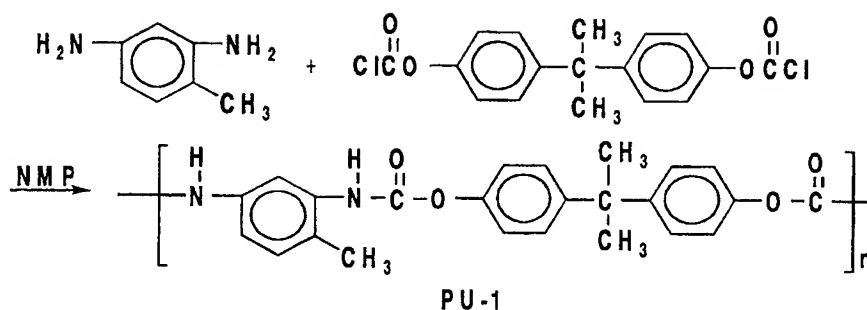
#### 実施例62



アルゴンガス雰囲気下、4,4'-ジアミノジフェニルメタン1.98g(10mmol)とトリメリット酸一無水物酸クロライド2.10g(10mmol)をNMP溶液22.53ml中で、室温で6時間反応させて、記構造式で表されるポリアミド酸PAA-12を調製した。次いで、この反応溶液にNMP73mlを加えて希釈し、これに無水酢酸9.50ml及びPy4.90mlを加え、40℃に加熱した後3時間攪拌した。得られた反応溶液をメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PI-12で表されるポリイミド3.26gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPI-12の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $5.89 \times 10^3$ 及び $1.06 \times 10^4$ であった。

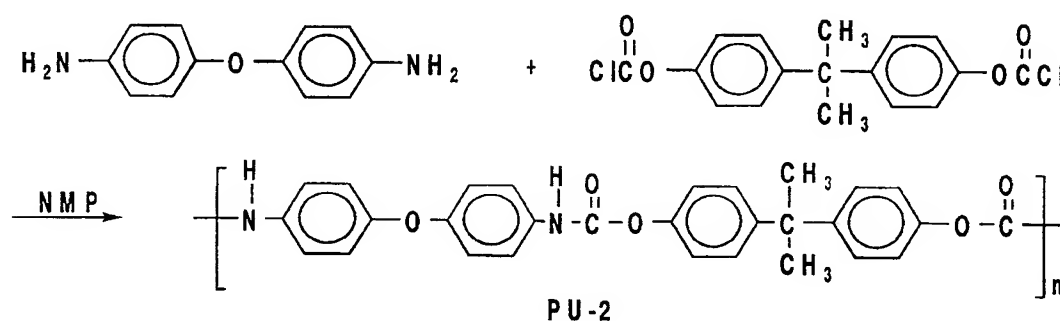


## 実施例 6 3



アルゴンガス雰囲気下、ビスフェノールAビス（クロロフォルメート）1.7 g（5.0 mmol）と4-メチル-m-フェニレンジアミン0.61 g（5.0 mmol）をNMP 13.14 mlに溶解し、これを室温で14時間攪拌した。得られた反応溶液をNMP 18 mlで希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PU-1で表されるポリウレタン1.14 gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPU-1の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $4.26 \times 10^3$ 及び $5.64 \times 10^3$ であった。

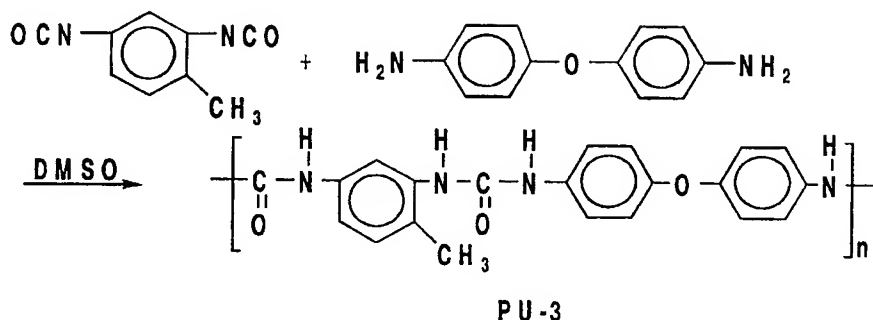
## 実施例 6 4



アルゴンガス雰囲気下、ビスフェノールAビス（クロロフォルメート）1.7 g（5.0 mmol）と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル1.00 g（5.0 mmol）をNMP 15.30 mlに溶解し、これを $-78^{\circ}\text{C}$ ～室温にかけて2時間攪拌した。得られた反応溶液をNMP 21 mlで希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PU-2で表されるポリウレタン1.83

gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPU-2の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $5.63 \times 10^3$ 及び $8.70 \times 10^3$ であった。

#### 実施例 6 5



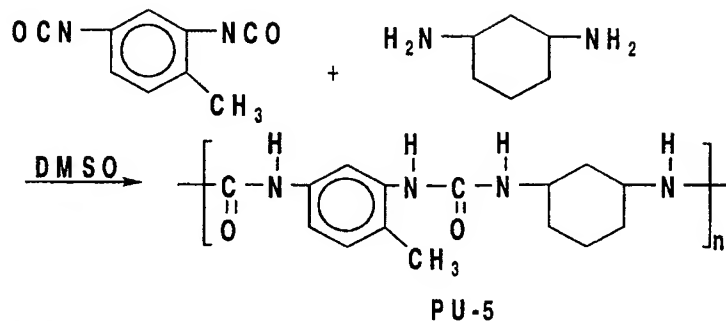
アルゴンガス雰囲気下、4-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート1.74g(10.0mmol)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル2.00g(10.0mmol)をDMSO23.60mlに溶解し、60℃に加熱後15分攪拌した。得られた反応溶液をDMSO26mlで希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PU-3で表されるポリウレア2.77gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPU-3の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $1.83 \times 10^4$ 及び $5.40 \times 10^4$ であった。

#### 実施例 6 6

アルゴンガス雰囲気下、水素化ナトリウム(油性、60%)85.5mg(2.14mmol)をDMSO20ml中に分散させ、70℃で1時間攪拌し淡黄色の均一溶液を得た。室温に冷却した後、この溶液に実施例65で得られたポリウレアPU-3、1.0g(2.67mmol)を加えて溶解させ、更に室温にて4時間攪拌した。次に、ヨードメタン0.91g(6.41mmol)を加え室温にて、更に2時間攪拌し、この溶液を過剰のメタノールにあげ析出した高分子をろ過し乾燥したところ、ポリマー0.93gを得た。得られたポリマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、PU-3で表される構造中のウレア基のN位のうち19モル%がメチル基に置換されたポリウレア(以下、PU-4と称する)であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPU-4の

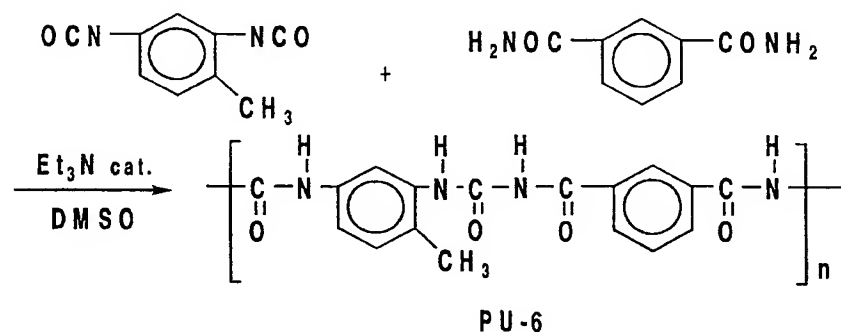
数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $9.79 \times 10^3$  及び  $2.04 \times 10^4$  であった。

#### 実施例 67



アルゴンガス雰囲気下、4-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート 3.05 g (17.5 mmol) と 1,3-ジアミノシクロヘキサン 2.00 g (17.5 mmol) を DMSO 17 ml に溶解し、60℃ に加熱後 15 分攪拌した。得られた反応溶液を DMSO 17 ml で希釈して、上記構造式 PU-5 で表されるポリウレア 5.05 g を含む DMSO 溶液約 35 ml を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PU-5 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $8.91 \times 10^3$  及び  $1.73 \times 10^4$  であった。

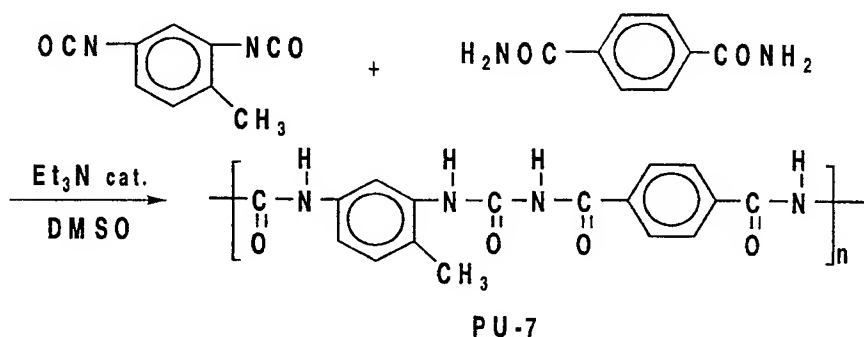
#### 実施例 68



アルゴンガス雰囲気下、4-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート 1.74 g (10.0 mmol) とイソフタル酸ジアジド 1.64 g (10.0 mmol) を DMSO 15 ml に溶解し、この溶液に触媒としてトリエチルアミン 8.36 ml を加え、120℃ に加熱した後 14 時間攪拌した。得られた反応溶液を DMSO 24 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ

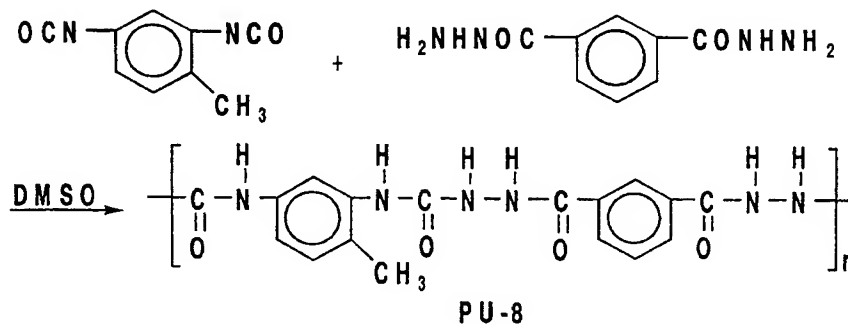
過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PU-6で表されるポリマー2.67gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPU-6の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $2.41 \times 10^3$ 及び $3.40 \times 10^3$ であった。

#### 実施例69



アルゴンガス雰囲気下、4-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート1.74g(10.0mmol)とテレフタル酸ジアジド1.64g(10.0mmol)をDMSO15mlに溶解し、この溶液に触媒としてトリエチルアミン8.36mlを加え、120℃に加熱した後14時間攪拌した。得られた反応溶液をDMSO24mlで希釈した後、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式PU-7で表されるポリマー2.54gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めたPU-7の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ $2.39 \times 10^3$ 及び $3.11 \times 10^3$ であった。

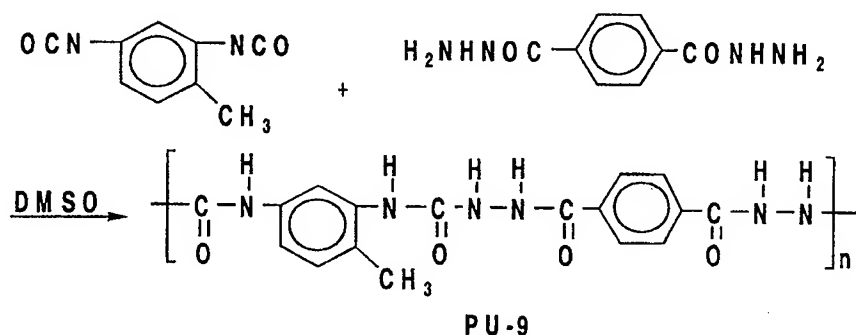
#### 実施例70



アルゴンガス雰囲気下、4-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート1.

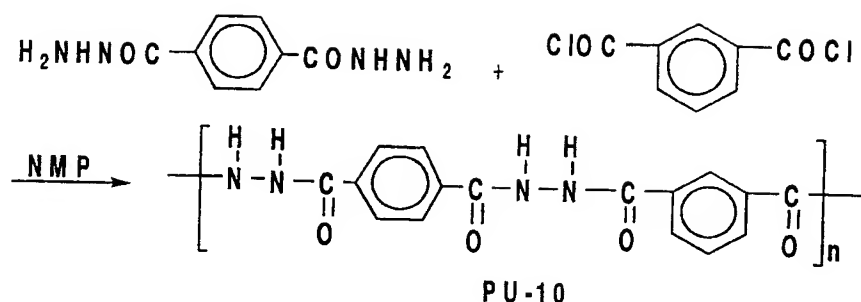
74 g (10.0 mmol) とイソフタル酸ジヒドラジド 1.94 g (10.0 mmol) を DMSO 22.30 ml に溶解し、120℃ に加熱した後 30 分攪拌した。得られた反応溶液を DMSO 26 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PU-8 で表されるポリマー 3.50 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PU-8 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $4.54 \times 10^3$  及び  $7.96 \times 10^3$  であった。

#### 実施例 7 1



アルゴンガス雰囲気下、4-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート 1.74 g (10.0 mmol) とテレフタル酸ジヒドラジド 1.94 g (10.0 mmol) を DMSO 22.30 ml に溶解し、120℃ に加熱した後 20 分攪拌した。得られた反応溶液を DMSO 26 ml で希釈した後、過剰のメタノールにあけ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PU-9 で表されるポリマー 3.46 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PU-9 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $3.55 \times 10^3$  及び  $6.03 \times 10^3$  であった。

## 実施例 7 2



アルゴンガス雰囲気下、イソフタル酸ジクロライド 0.523 g (2.57 mmol) とテレフタル酸ジヒドラジド 0.500 g (2.57 mmol) を NMP 5.0 ml に溶解し、これを -78℃～室温にかけて 4 時間攪拌した。次いで、過剰のメタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行ったところ、上記構造式 PU-10 で表されるポリマー 0.58 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PU-10 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $5.07 \times 10^3$  及び  $8.15 \times 10^3$  であった。

## 実施例 7 3

アルゴンガス雰囲気下、水素化ナトリウム（油性、60%）168 mg (7.01 mmol) を DMSO 20 ml 中に分散させ、70℃で 1 時間攪拌し淡黄色の均一溶液を得た。室温に冷却した後、この溶液に実施例 6 7 で得られたポリウレア PU-5 の DMSO 溶液 17 ml を加えて、更に室温にて 4 時間攪拌した。その後ヨードメタン 2.98 g (21.0 mmol) を加え室温にて、更に 2 時間攪拌し、この溶液を過剰のメタノールにあげ析出した高分子をろ過し乾燥したところ、ポリマー 1.93 g を得た。得られたポリマーの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、PU-5 で表される構造中のウレア基の N 位のうち 16 モル%がメチル基に置換されたポリウレア（以下、PU-11 と称する）であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた PU-11 の数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.33 \times 10^4$  及び  $2.82 \times 10^4$  であった。

## 実施例 7 4～123

実施例 1 から実施例 50 で得られたポリアミド PA-1～PA-50 を所定の

混合比（重量比）のNMPとブチルセロソルブ（以下BCと略す）の混合溶媒に溶解させ、それぞれ所定の固形分濃度になるように溶液を調製した。この溶液をガラス基板上に所定の回転数でスピンコートし、80℃で5分乾燥させた後、180℃で1時間加熱処理を行ったところ、いずれのポリアミド溶液でも膜厚1000Åの均一なポリアミド樹脂膜を得ることができた。このようにして得た各ポリアミド樹脂膜にバンドパスフィルター及び偏光板を介して、出力700Wの超高压水銀灯から波長240nm～280nmまたは300nm～330nmの偏光紫外線を所定の時間照射した。偏光紫外線を同一の条件で照射した2枚1組の基板をポリアミド面が内側を向き、照射した偏光紫外線の方向が互いに平行になるように、6μmのポリマー微粒子を挟んで張り合わせ、液晶セルを作製した。これらのセルをホットプレート上で液晶のアソトロピック温度以上に保ち、液晶（メルク社製ZLI-2293）を注入した。これらの液晶セルを室温まで冷却後偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのポリアミド樹脂膜を用いた場合でも明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。表3にPA-1～PA-50の各ポリアミド溶液のNMPとBCの混合比、総固形分及びスピンコート回転数を示し、表4には各ポリアミド樹脂膜を用いた液晶セル作製時の偏光紫外線の照射時間を示す。

更に上記ポリアミドPA-1～PA-50の各条件で作製した液晶セルを120℃のオープン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

表 3 ポリアミド溶液のNMP，BC混合比、総固形分及びスピンコート回転数

実施例	ポリアミド の番号	NMPとBC の重量比	総固形分 (%)	スピンコート 回転数(rpm)
74	PA-1	80:20	5.0	4000
75	PA-2	90:10	5.0	3200
76	PA-3	90:10	5.0	3000
77	PA-4	80:20	6.0	3100
78	PA-5	90:10	6.0	2500
79	PA-6	90:10	6.0	2700
80	PA-7	80:20	5.0	2000
81	PA-8	80:20	5.0	2000
82	PA-9	80:20	5.0	2000
83	PA-10	80:20	5.0	2000



表 3 続き

実施例	ポリアミド の番号	NMPとBC の重量比	総固形分 (%)	スピンコート 回転数 (rpm)
84	PA-11	80:20	6.0	3300
85	PA-12	80:20	7.0	2500
86	PA-13	80:20	7.0	2300
87	PA-14	80:20	6.0	2700
88	PA-15	80:20	6.0	2700
89	PA-16	80:20	7.0	3000
90	PA-17	80:20	5.0	2000
91	PA-18	90:10	6.0	2600
92	PA-19	80:20	5.0	2000
93	PA-20	80:20	6.0	2600
94	PA-21	80:20	6.0	3200
95	PA-22	80:20	5.0	2900
96	PA-23	80:20	5.0	3300
97	PA-24	80:20	5.0	3400
98	PA-25	80:20	5.0	3000
99	PA-26	80:20	5.0	4300
100	PA-27	80:20	5.0	2600
101	PA-28	80:20	5.0	3200
102	PA-29	80:20	5.0	3900
103	PA-30	80:20	5.0	2800
104	PA-31	80:20	5.0	2700
105	PA-32	90:10	6.0	3000
106	PA-33	80:20	6.0	3000
107	PA-34	80:20	5.0	3300
108	PA-35	90:10	5.0	2300

表 3 続き

実施例	ポリアミド の番号	NMPとBC の重量比	総固形分 (%)	スピンコート 回転数 (rpm)
109	PA-36	80:20	5.0	3500
110	PA-38	80:20	6.0	2000
111	PA-38	80:20	5.0	3000
112	PA-39	80:20	5.0	2600
113	PA-40	80:20	6.0	3700
114	PA-41	80:20	6.0	2000
115	PA-42	80:20	5.0	3200
116	PA-43	80:20	5.0	3300
117	PA-44	80:20	5.0	3500
118	PA-45	80:20	5.0	3500
119	PA-46	80:20	5.0	3000
120	PA-47	80:20	5.0	3200
121	PA-48	70:30	6.0	2800
122	PA-49	70:30	6.0	3300
123	PA-50	70:30	6.0	2700

表 4 各ポリアミド樹脂膜を用いた液晶セル作製時の偏光紫外線照射時間

実施例	ポリアミド の番号	偏光紫外線照射時間 (sec)	
		波長 240~280nm	波長 300~330nm
74	PA-1	720	27
75	PA-2	720	27
76	PA-3	720	27
77	PA-4	720	27
78	PA-5	3600	90
79	PA-6	720	27

表 4 続き

実施例	ポリアミド の番号	偏光紫外線照射時間(sec)	
		波長 240~280nm	波長 300~330nm
80	PA-7	3600	90
81	PA-8	—	450
82	PA-9	720	450
83	PA-10	540	45
84	PA-11	360	45
85	PA-12	—	90
86	PA-13	—	450
87	PA-14	—	45
88	PA-15	720	45
89	PA-16	720	450
90	PA-17	720	90
91	PA-18	3600	45
92	PA-19	180	450
93	PA-20	720	90
94	PA-21	720	450
95	PA-22	180	45
96	PA-23	180	14
97	PA-24	360	45
98	PA-25	360	90
99	PA-26	720	23
100	PA-27	54	—
101	PA-28	72	—
102	PA-29	54	—
103	PA-30	54	—
104	PA-31	720	18

表 4 続き

実施例	ポリアミド の番号	偏光紫外線照射時間(sec)	
		波長 240~280nm	波長 300~330nm
105	PA-32	720	23
106	PA-33	720	18
107	PA-34	1440	180
108	PA-35	1080	180
109	PA-36	720	90
110	PA-37	1440	90
111	PA-38	720	180
112	PA-39	720	135
113	PA-40	180	23
114	PA-41	1440	90
115	PA-42	1080	45
116	PA-43	720	45
117	PA-44	1080	45
118	PA-45	1080	45
119	PA-46	144	—
120	PA-47	3600	—
121	PA-48	—	90
122	PA-49	—	450
123	PA-50	720	450

## 実施例 124~135

実施例 51 から実施例 61 で得られたポリアミド酸 PAA-1~PAA-11 を NMP と BC の混合溶媒（重量比 80 : 20）に溶解させ、それぞれ所定の固形分濃度になるように溶液を調製した。この溶液をガラス基板上に所定の回転数でスピンコートし、80℃で5分乾燥させた後、250℃で1時間加熱処理を行いポリイミド PI-1~PI-11 に転化させ、膜厚 1000 Å の均一なポリイ

ミド樹脂膜を得ることができた。一方、実施例 6 2 で得られたポリイミド P I - 1 2 についても 1 8 0 °C で 1 時間加熱処理をした以外は全て同様な手法により膜厚 1 0 0 0 Å の均一なポリイミド樹脂膜を形成することができた。このようにして得た各ポリイミド樹脂膜に対し実施例 7 4 ~ 1 2 3 と全く同様にして波長 2 4 0 nm ~ 2 8 0 nm または 3 0 0 nm ~ 3 3 0 nm の偏光紫外線を所定の時間照射し、液晶セルを作製した。これらの液晶セルをクロスニコル下で回転させたところ、いずれのポリイミド樹脂膜を用いた場合でも明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。表 5 に P A A - 1 ~ P A A - 1 1、P I - 1 2 の各ポリアミド酸またはポリイミド溶液の総固形分及びスピコート回転数を示し、表 6 には各ポリイミド樹脂膜を用いた液晶セル作製時の偏光紫外線の照射時間を示す。

更に上記ポリイミド P I - 1 ~ P I - 1 2 の各条件で作製した液晶セルを 1 2 0 °C のオープン中で 1 時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

表5 ポリアミド酸及びポリイミド溶液の総固形分及びスピンコート回転数

実施例	ポリアミド酸 及びポリイミ ドの番号	総固形分 (%)	スピンコート 回転数 (rpm)
1 2 4	P A A - 1	7 . 0	4 5 0 0
1 2 5	P A A - 2	6 . 0	2 4 0 0
1 2 6	P A A - 3	5 . 0	4 5 0 0
1 2 7	P A A - 4	5 . 0	3 1 0 0
1 2 8	P A A - 5	5 . 0	4 7 0 0
1 2 9	P A A - 6	7 . 0	3 0 0 0
1 3 0	P A A - 7	5 . 0	4 0 0 0
1 3 1	P A A - 8	5 . 0	3 2 0 0
1 3 2	P A A - 9	5 . 0	4 5 0 0
1 3 3	P A A - 1 0	6 . 0	3 8 0 0
1 3 4	P A A - 1 1	5 . 0	2 3 0 0
1 3 5	P I - 1 2	6 . 0	2 7 0 0

表6 各ポリイミド樹脂膜を用いた液晶セル作製時の偏光紫外線照射時間

実施例	ポリイミド の番号	偏光紫外線照射時間(sec)	
		波長 240～280nm	波長 300～330nm
124	PI-1	720	180
125	PI-2	2160	270
126	PI-3	360	45
127	PI-4	360	90
128	PI-5	180	90
129	PI-6	360	450
130	PI-7	1440	270
131	PI-8	720	180
132	PI-9	720	90
133	PI-10	1440	180
134	PI-11	720	450
135	PI-12	360	450

## 実施例136～146

実施例63から実施例73で得られたポリウレタンやポリウレア等のアミド類似基を含有するポリマーPU-1～PU-11をNMPとBCの混合溶媒（重量比80：20）に溶解させ、それぞれ所定の固形分濃度になるように溶液を調製した。この溶液をガラス基板上に所定の回転数でスピンコートし、80℃で5分乾燥させた後、180℃で1時間加熱処理を行うことにより膜厚1000Åの均一なポリマー樹脂膜を得ることができた。このようにして得た各ポリマー樹脂膜に対し実施例74～135と全く同様にして波長240nm～280nmの偏光紫外線を所定の時間照射し、液晶セルを作製した。これらの液晶セルをクロスニコル下で回転させたところ、いずれのポリマー樹脂膜を用いた場合でも明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も全く観測されず、液晶が均一に配向していることが確認された。表7にPU-1～PU-11の総固形分及びスピンコート回転数を示し、表8には各ポリマーを用いた液晶セル作製時の偏光紫外線の照射時間を示す。

更に上記ポリマーPU-1～PU-11の各条件で作製した液晶セルを120℃のオープン中で1時間熱処理を行った後、室温まで冷却した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、いずれのセルに於いても、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥は観測されず、加熱処理前の均一な液晶の配向が保たれていることが確認された。

表7 アミド類似基含ポリマー溶液の総固形分及びスピンコート回転数

実施例	アミド類似基 含有ポリマー の番号	総固形分 (%)	スピンコート 回転数(rpm)
136	PU-1	6.0	2700
137	PU-2	6.0	2200
138	PU-3	5.0	3200
139	PU-4	6.0	2800
140	PU-5	7.0	3300
141	PU-6	7.0	2000
142	PU-7	7.0	2000
143	PU-8	6.0	2300
144	PU-9	6.0	2000
145	PU-10	6.0	2000
146	PU-11	7.0	2800



表 8 アミド類似基含有ポリマー樹脂膜を用いた液晶セル作製時の  
偏光紫外線照射時間

実施例	アミド類似基 含有ポリマー の番号	偏光紫外線照射時間(sec)
		波長 240~280nm
1 3 6	P U - 1	1 8 0
1 3 7	P U - 2	3 6 0 0
1 3 8	P U - 3	7 2
1 3 9	P U - 4	1 4 4
1 4 0	P U - 5	3 6 0
1 4 1	P U - 6	7 2 0
1 4 2	P U - 7	3 6 0
1 4 3	P U - 8	3 6 0 0
1 4 4	P U - 9	1 8 0
1 4 5	P U - 1 0	1 4 4 0
1 4 6	P U - 1 1	1 4 4 0

#### 比較例 1

6・6ナイロン（分子量約20000、ガラス転移温度約45℃）をm-クレゾール中に溶解させ、総固形分4%の溶液を調製した。この溶液をガラス基板上に5000rpmでスピンコートし、ついで120℃で5分乾燥した後、180℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ1000Åのポリアミド樹脂膜を作製した。この6・6ナイロンの膜に実施例と同様に、偏光紫外線波長240nm~280nmを1時間または300nm~330nmを15分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明暗を生じず、液晶は全く配向しなかった。

#### 比較例 2

窒素気流下、アジピン酸クロライド1.83g（10.0mmol）とm-フ

エニレンジアミン 1.08 g (10.0 mmol) を NMP 20.29 ml に溶解し、この溶液に Py 1.94 ml を加え、これを -78℃～室温にかけて 3 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 15 ml で希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行い、ポリアミド 2.18 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $1.09 \times 10^4$  及び  $2.62 \times 10^4$  であった。

このポリアミドを NMP 及び BC の混合溶媒（重量比 9 : 1）により総固形分 5 % の溶液に調製した。この溶液をガラス基板上に 3000 rpm でスピンコートし、ついで 80℃ で 5 分乾燥した後、180℃ で 1 時間熱処理を行うことにより、厚さ 1000 Å のポリアミド樹脂膜を作製した。実施例と同様に、ポリアミド樹脂膜に偏光紫外線波長 240 nm～280 nm を 1 時間または 300 nm～330 nm を 15 分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明暗を生じず、液晶は全く配向しなかった。

### 比較例 3

窒素気流下、イソフタル酸クロライド 2.03 g (10.0 mmol) と 1,4-ジアミノブタン 0.88 g (10.0 mmol) を NMP 20.29 ml に溶解し、この溶液に Py 1.94 ml を加え、これを -78℃～室温にかけて 3 時間攪拌した。得られた反応溶液を NMP 15 ml で希釈した後、メタノールにあげ、析出した高分子をろ過し乾燥した。上記操作を再度繰り返し、精製を行い、ポリアミド 2.07 g を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ  $6.53 \times 10^3$  及び  $1.30 \times 10^3$  であった。

このポリアミドを m-クレゾールにより総固形分 4 % の溶液に調製した。この溶液をガラス基板上に 5000 rpm でスピンコートし、ついで 120℃ で 5 分乾燥した後、180℃ で 1 時間熱処理を行うことにより、厚さ 1000 Å のポリアミド樹脂膜を作製した。実施例と同様に、ポリアミド樹脂膜に偏光紫外線波長 240 nm～280 nm を 1 時間または 300 nm～330 nm を 15 分間照射

した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明暗を生じず、液晶は全く配向しなかった。

#### 比較例 4

窒素気流下、ピロメリット酸二無水物 2.14 g (9.8 mmol) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.00 g (10.0 mmol) を NMP 27.60 ml 中、室温で 2 時間反応させポリイミド前駆体溶液を調製した。重合反応は容易且つ均一に進行した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた数平均分子量及び重量平均分子量がそれぞれ  $3.45 \times 10^4$  および  $5.73 \times 10^4$  のポリイミド前駆体を得ることができた。

このポリイミド前駆体を NMP 及び BC の混合溶媒（重量比 4 : 1）により総固形分 4 % の溶液に調製した。この溶液をガラス基板上に 4000 rpm でスピコートし、ついで 80℃ で 5 分乾燥した後、250℃ で 1 時間熱処理を行うことにより、厚さ 1000 Å のポリイミド樹脂膜を作製した。実施例と同様に、ポリイミド樹脂膜に偏光紫外線波長 240 nm ~ 280 nm を 1 時間または 300 nm ~ 330 nm を 15 分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、若干の明暗を生じるものの、多数の欠陥が観測され、液晶は均一に配向しなかった。

#### 比較例 5

ポリビニルシンナメート（分子量約 20000）をモノクロロベンゼンとジクロロメタンの混合溶媒に溶解させ、総固形分 2 重量 % の溶液を調製した。この溶液をガラス基板上に 2000 rpm でスピコートし、ついで 80℃ で 5 分乾燥した後、100℃ で 1 時間加熱処理を行うことにより、厚さ 1000 Å の塗膜を作製した。このポリビニルシンナメート膜に、実施例と同様に波長 300 nm ~ 330 nm の偏光紫外線を 60 秒間照射し、液晶セルを作製した。このセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も観測されず、均一な液晶の配向が得られるものの、液晶セルを 120℃ のオーブン中で加熱処理を 1 時間行い、室温まで冷却した後偏光顕微鏡のクロスニコル下で液晶セルを観測したところ、多数の欠陥が観測され、加熱処理前の液晶の配向は保持されず、配向が乱れていることが確認された。

## 比較例 6

窒素気流下、CBDA 1.92 g (9.8 mmol) と 2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 4.10 g (10.0 mmol) を、NMP 40.13 ml 中、室温で3時間反応させポリイミド前駆体溶液を調製した。重合反応は容易且つ均一に進行した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた数平均分子量及び重量平均分子量がそれぞれ  $2.74 \times 10^4$  及び  $4.19 \times 10^4$  のポリイミド前駆体を得ることができた。

このポリイミド前駆体をNMP及びBCの混合溶媒（重要比4：1）により総固形分4%の溶液を調製した。この溶液をガラス基板上に4300 rpmでスピコートし、ついで80℃で5分乾燥した後、250℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ1000 Åのポリイミド樹脂膜を作製した。実施例と同様に、ポリイミド樹脂膜に波長240 nm～280 nmの偏光紫外線を12分間照射した後、液晶セルを作製した。このセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、且つ欠陥も観測されず、均一な液晶の配向が得られるものの、液晶セルを120℃のオープン中で加熱処理を1時間行い、室温まで冷却した後偏光顕微鏡のクロスニコル下で液晶セルを観測したところ、多数の欠陥が観測され、加熱処理前の液晶の配向は保持されず、配向が乱れていることが確認された。

## 比較例 7

窒素気流下、CBDA 1.92 g (9.8 mmol) と実施例34に表記したジアミン化合物(III) 2.40 g (10.0 mmol) を、NMP 23.86 ml 中、室温で6時間反応させポリイミド前駆体溶液を調製した。重合反応は容易且つ均一に進行した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた数平均分子量及び重量平均分子量がそれぞれ  $6.64 \times 10^4$  及び  $1.08 \times 10^5$  のポリイミド前駆体を得ることができた。

このポリイミド前駆体をNMP及びBCの混合溶媒（重要比4：1）により総固形分4%の溶液を調製した。この溶液をガラス基板上に4300 rpmでスピコートし、ついで80℃で5分乾燥した後、250℃で1時間熱処理を行うことにより、厚さ1000 Åのポリイミド樹脂膜を作製した。実施例と同様に、ポ

リイミド樹脂膜に偏光紫外線波長 240 nm～280 nm を 1 時間または 300 nm～330 nm を 15 分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、若干の明暗を生じるものの、多数の欠陥が観測され、液晶は均一に配向しなかった。

#### 比較例 8

窒素気流下、CBDA 1.92 g (9.8 mmol) と実施例 38 に表記したジアミン化合物 (IV) 3.60 g (10.0 mmol) を、NMP 24.96 ml 中、室温で 6 時間反応させポリイミド前駆体溶液を調製した。重合反応は容易且つ均一に進行した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた数平均分子量及び重量平均分子量がそれぞれ  $6.73 \times 10^3$  及び  $1.17 \times 10^4$  のポリイミド前駆体を得ることができた。

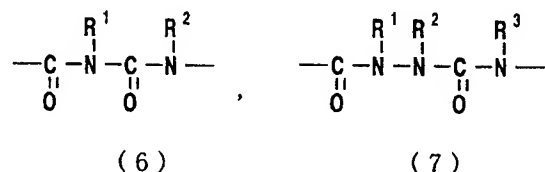
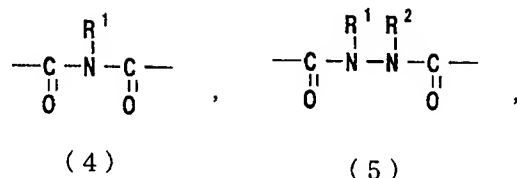
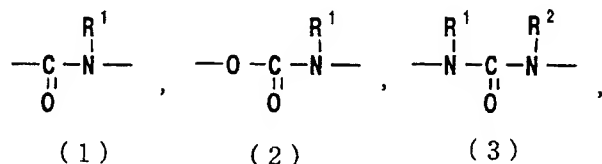
このポリイミド前駆体を NMP 及び BC の混合溶媒（重要比 4 : 1）により総固形分 6 % の溶液に調製した。この溶液をガラス基板上に 2400 rpm でスピコートし、ついで 80℃ で 5 分乾燥した後、250℃ で 1 時間熱処理を行うことにより、厚さ 1000 Å のポリイミド樹脂膜を作製した。実施例と同様に、ポリイミド樹脂膜に偏光紫外線波長 240 nm～280 nm を 1 時間または 300 nm～330 nm を 15 分間照射した後、液晶セルを作製した。これらのセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、若干の明暗を生じるものの、多数の欠陥が観測され、液晶は均一に配向しなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の液晶配向処理剤を用いて基板上に形成された高分子薄膜は、光または電子線を照射することにより、従来の液晶配向処理方法であるラビング処理を行うことなしに、液晶分子を均一且つ安定に配向させることができる。更に、その配向は熱的安定性及び耐光性を有するものである。従って、本発明の液晶配向処理剤により、液晶素子の工業的生産性の向上が計れる。

## 請 求 の 範 囲

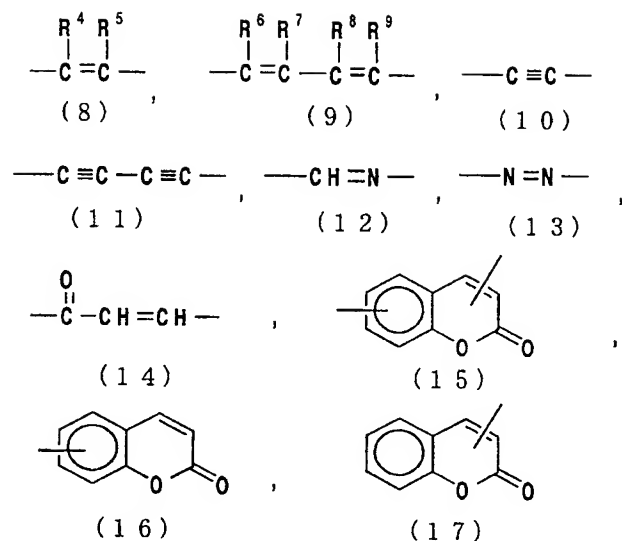
1. 液晶配向処理剤を用いて基板上に形成された高分子薄膜に光または電子線を基板面に対して照射し、次いで該基板上にラビング処理なしに液晶を配向させる方法において用いられるところの液晶配向処理剤であって、高分子主鎖中に下記一般式(1)～(7)



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパルギル基を表す。)

で表されるいずれかの結合を有し、上記結合の両端に2価または3価の芳香族基が直接結合するか、または上記結合の片端に2価または3価の芳香族基が直接結合しかつもう一方の片端に2価または3価の脂環式炭化水素基が直接結合する数平均分子量が1000～300000の高分子化合物からなる、液晶配向処理剤。

2. 光または電子線の照射により二量化反応または異性化反応が誘起される置換基として、下記一般式(8)～(17)

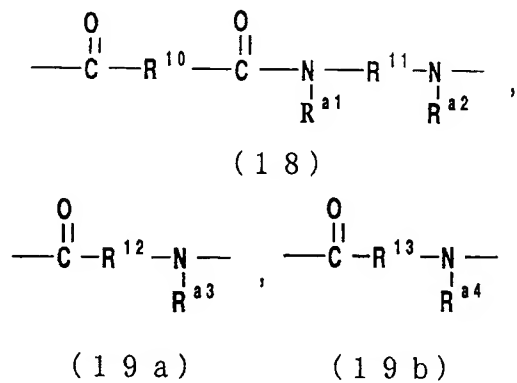


( $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、置換アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基またはシアノ基を表す。)

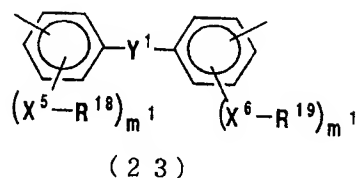
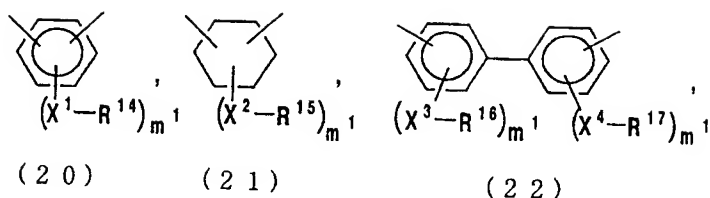
で表される官能基を高分子主鎖または側鎖中に持たない請求項1記載の液晶配向処理剤。

3. 高分子化合物がポリアミドであることを特徴とする請求項1または2記載の液晶配向処理剤。

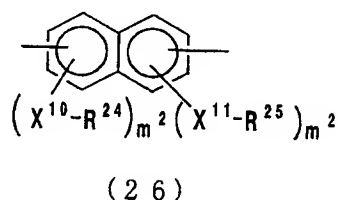
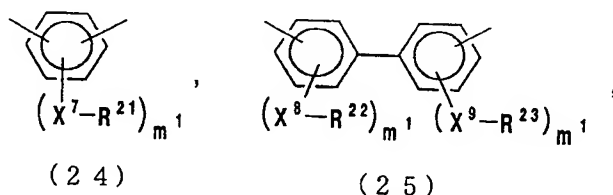
4. 高分子化合物が、一般式(18)または、一般式(19a)及び(19b)



( $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は一般式(20)～(23)



( $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$ ,  $X^5$ 及び $X^6$ はそれぞれ独立に単結合、 $O$ 、 $CO_2$ 、 $OCO$ 、 $CH_2O$ 、 $NHCO$ または $CONH$ を表し、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{24}$ の含フッ素アルキル基、アリル基、プロパルギル基、フェニル基または置換フェニル基を表し、 $Y^1$ は $O$ 、 $S$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、 $NH$ 、 $NHCO$ 、 $Y^2-Ar^1-Y^3$ 、 $Y^4-(CH_2)_{n^1}-Y^5$ 、または $Y^6-Ar^2-R^{20}-Ar^3-Y^7$ を表し、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$ 及び $Y^7$ はそれぞれ独立に $O$ 、 $S$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、 $NH$ または $NHCO$ を表し、 $n^1$ は $1 \sim 10$ の整数を表し、 $R^{20}$ は $C_1 \sim C_5$ の直鎖状もしくは分岐状の低級アルキレン基、フルオロアルキレン基もしくはアルキレンジオキシ基を表し、更に、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 及び $Ar^3$ はそれぞれ独立に下記一般式(24)、(25)または(26)



( $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 及び $X^{11}$ はそれぞれ独立に単結合、 $O$ 、 $CO_2$ 、 $OCO$ 、



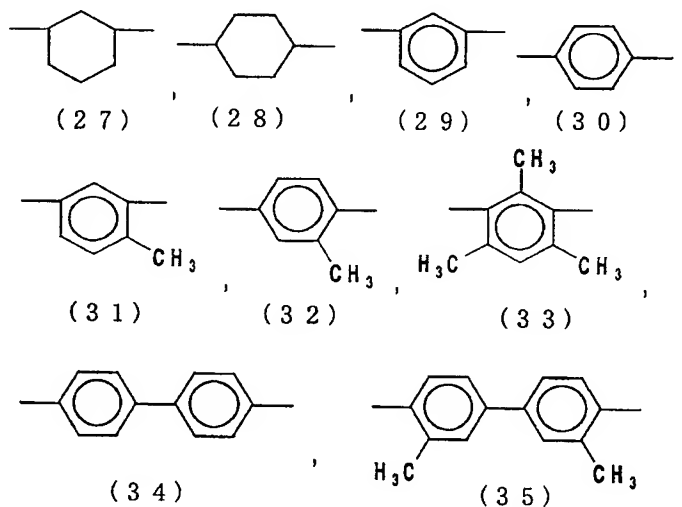
$\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{NHCO}$ または $\text{CONH}$ を表し、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 及び $\text{R}^{25}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{24}$ のアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{24}$ の含フッ素アルキル基、アリル基、プロパルギル基、フェニル基または置換フェニル基を表し、 $m^1$ は1～4の整数を表し、 $m^2$ は1～3の整数を表す。ただし、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 及び $\text{R}^{25}$ が水素原子またはハロゲン原子を表す場合には、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$ 、 $\text{X}^5$ 、 $\text{X}^6$ 、 $\text{X}^7$ 、 $\text{X}^8$ 、 $\text{X}^9$ 、 $\text{X}^{10}$ 及び $\text{X}^{11}$ は単結合を表す。)

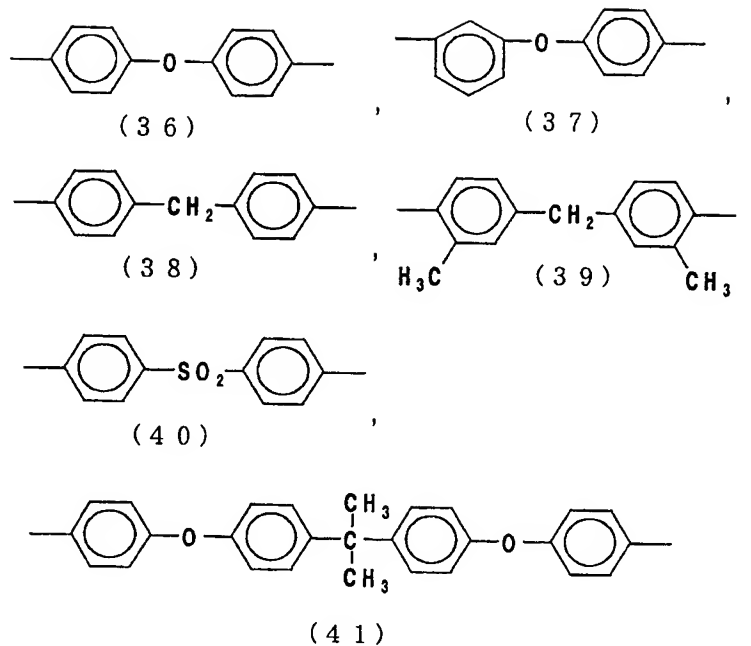
で表される基を示す。)

で表される2価の有機基を示し、 $\text{R}^{a1}$ 、 $\text{R}^{a2}$ 、 $\text{R}^{a3}$ 及び $\text{R}^{a4}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパルギル基を表す。)

で表される繰り返し単位を含むポリアミドである請求項3の液晶配向処理剤。

5. 上記一般式(18)に於ける $\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{11}$ 、または一般式(19a)及び(19b)に於ける $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ がそれぞれ独立に下記式(27)～(41)

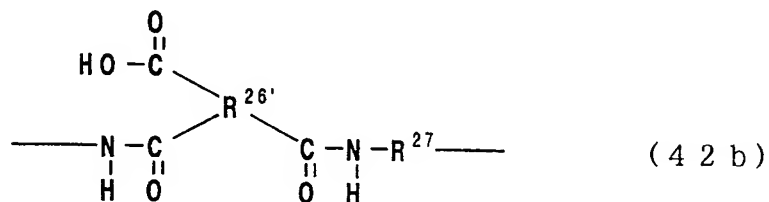
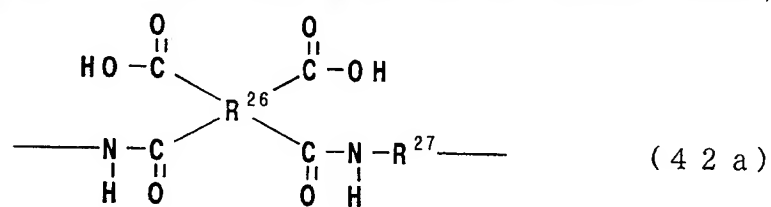




で表される基から選ばれるものである、請求項3または4記載の液晶配向処理剤。

6. 高分子化合物が、ポリイミド前駆体またはそのポリイミド前駆体を化学的または熱的にイミド化して得られるポリイミドであることを特徴とする請求項1または2記載の液晶配向処理剤。

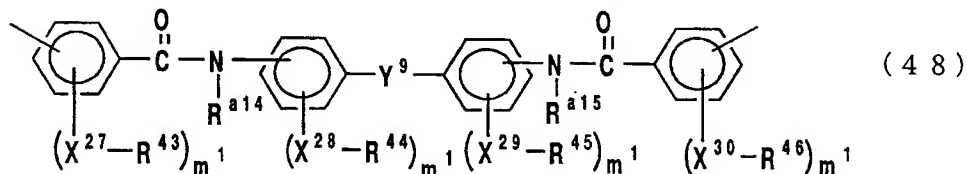
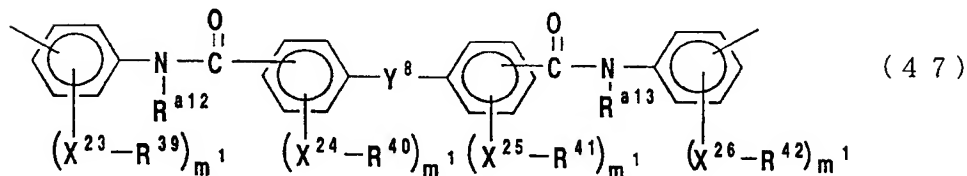
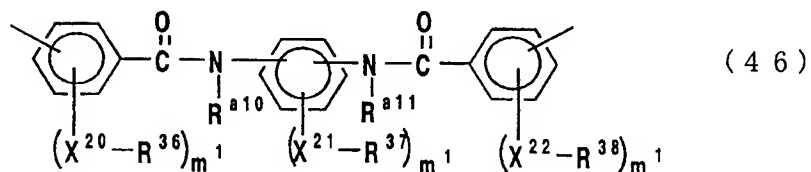
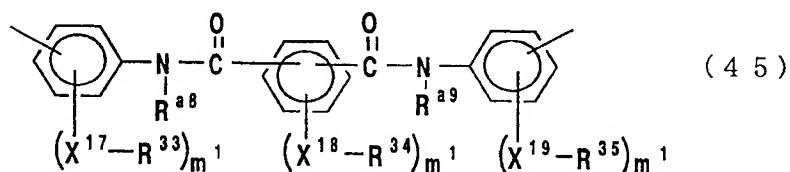
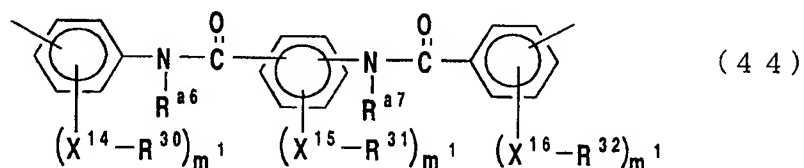
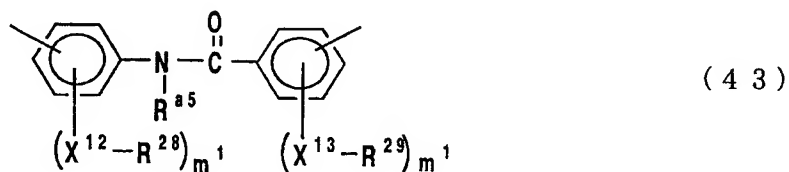
7. 高分子化合物が、下記一般式(42a)または(42b)



( $R^{26}$ は4価の有機基を表し、 $R^{26'}$ は3価の有機基を表し、 $R^{27}$ は2価または3価の芳香族基または脂環式炭化水素基と結合したアミド基を含有する2価の有機基を表す。)

で表される繰り返し単位を含むポリイミド前駆体またはそのポリイミド前駆体を化学的または熱的にイミド化して得られるポリイミドである請求項6記載の液晶配向処理剤。

8. 上記一般式(42a)及び(42b)に於いて、 $R^{27}$ が下記一般式(43)～(48)

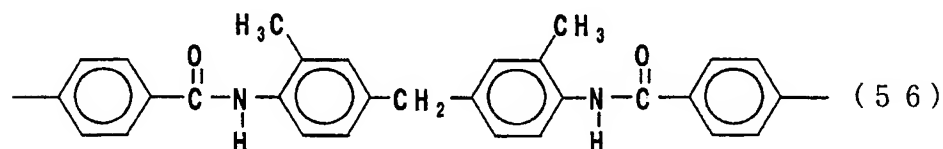
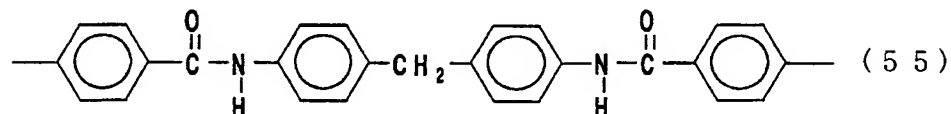
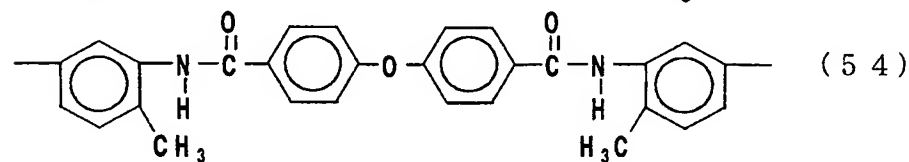
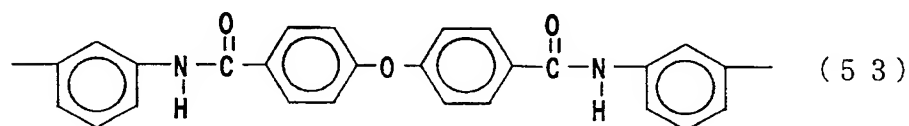
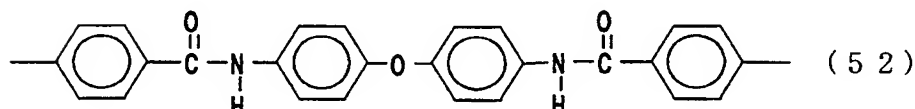
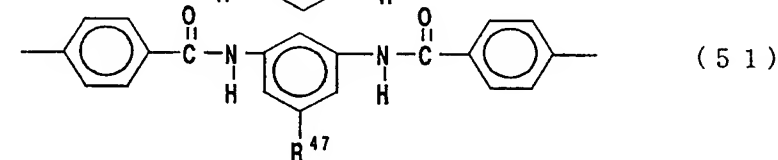
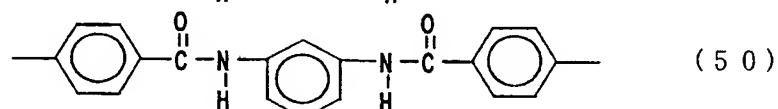
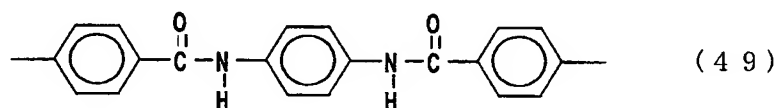


( $X^{12} \sim X^{30}$ はそれぞれ独立に単結合、O、 $\text{CO}_2$ 、OCOまたは $\text{CH}_2\text{O}$ を表し、 $R^{28} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ の含フッ素アルキル基、アリル基、プロパルギル基、フェニル基また

は置換フェニル基を表し、 $R^{15} \sim R^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパルギル基を表し、 $Y^8$ 及び $Y^9$ はO、S、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、NH、 $NHCO$ または $CONH$ を表し、 $m'$ は1～4の整数を表す。ただし、 $R^{28} \sim R^{46}$ が水素原子またはハロゲン原子を表す場合には、 $X^{12} \sim X^{30}$ は単結合である。)

で表される基から選ばれるものである請求項6または請求項7記載の液晶配向処理剤。

9. 上記一般式(42a)及び(42b)に於いて、 $R^{27}$ が下記式(49)～(56)

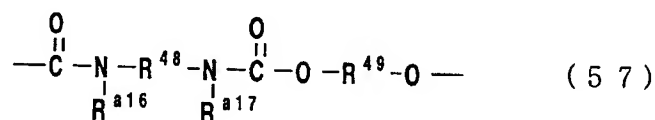


( $R^{47}$ はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{24}$ のアルコキシ基または $C_1 \sim C_{24}$ のアルコシカルボニル基を表す。)

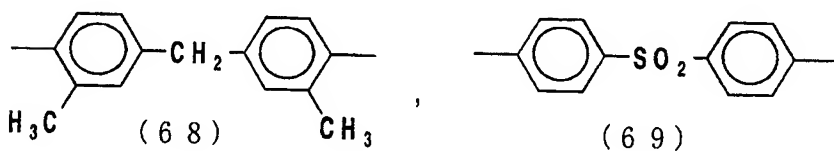
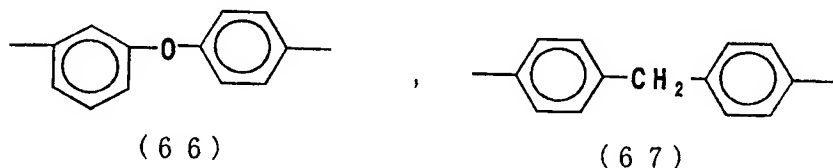
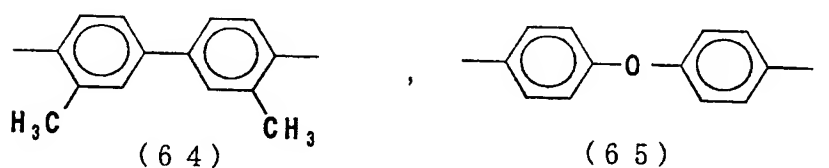
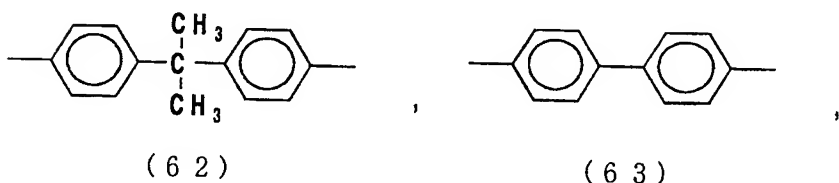
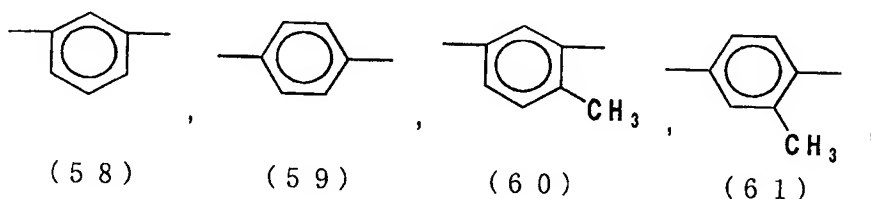
で表される基から選ばれるものである請求項6乃至請求項8のいずれかの請求項に記載の液晶配向処理剤。

10. 高分子化合物がポリウレタンであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の液晶配向処理剤。

11. 高分子化合物が、下記一般式(57)



( $R^{48}$ 及び $R^{49}$ はそれぞれ独立に下記式(58)～(69)

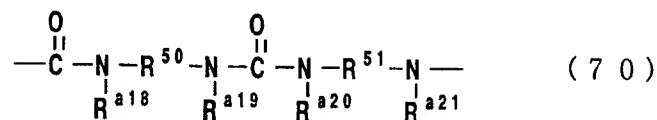


で表される基から選ばれ、 $R^{a16}$ 及び $R^{a17}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパルギル基を表す。)

で表される繰り返し単位を含むポリウレタンである請求項 10 記載の液晶配向処理剤。

12. 高分子化合物がポリウレタであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の液晶配向処理剤

13. 高分子化合物が、下記一般式 (70)



( $R^{50}$ 及び $R^{51}$ はそれぞれ独立に上記式 (58) ~ (69) で表される基から選ばれ、 $R^{a18} \sim R^{a21}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリル基またはプロパルギル基を表す。)

で表される繰り返し単位を含むポリウレタであることを請求項 12 記載の液晶配向処理剤。

14. 請求項 1 乃至請求項 13 のいずれかに記載の液晶配向処理剤を用いてなる液晶素子。

15. 液晶配向処理剤を用いて基板上に形成された高分子薄膜に光または電子線を基板面に対して照射し、次いで該基板上にラビング処理なしに液晶を配向させる方法に於いて、請求項 1 乃至 13 のいずれかの請求項に記載の液晶配向処理剤を用いることを特徴とする液晶の配向方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> G02F1/1337Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-288365, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 October, 1992 (13.10.92) (Family: none)	1, 2, 6, 7, 14, 15
X	JP, 4-116557, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited. ), 17 April, 1992 (17.04.92) (Family: none)	1, 3-7, 14, 15
A	JP, 4-284421, A (Agency of Industrial Science and Technology), 09 October, 1992 (09.10.92) (Family: none)	1-15
A	JP, 4-288365, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 October, 1992 (13.10.92) (Family: none)	12, 13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing  
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance: the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance: the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 November, 1999 (19.11.99)Date of mailing of the international search report  
30 November, 1999 (30.11.99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G 02 F 1/1337

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G 02 F 1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P、4-288365, A (信越化学工業株式会社) 13. 10月. 1992 (13. 10. 92) (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7, 14, 15
X	J P、4-116557, A (住友ベークライト株式会社) 17. 4月. 1992 (17. 04. 92) (ファミリーなし)	1, 3~7, 14, 15
A	J P、4-284421, A (工業技術院長) 9. 10月. 1992 (09. 10. 92) (ファミリーなし)	1~15
A	J P、4-288365, A (信越化学工業株式会社) 13. 10月. 1992 (13. 10. 92) (ファミリーなし)	12, 13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 11. 99

国際調査報告の発送日

30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤岡 善行

2 X

9 2 2 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3295